

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Jing LI

Structure et propriétés des matériaux thermoélectrique de
type BiCuSeO

Date de soutenance : 24/07/2015

Composition du jury :

Co-Directeur de thèse : Nita DRAGOE
Examineurs: Wei-Dong FEI
Loreynne PINSARD-GAUDART
LiDong ZHAO,
Mu-Fu YAN
Yonh WU
Membres invités : Co-directeur de thèse
Wei CAI

Professeur, Université Paris Sud
Professeur, Harbin Institute of Technology, Chine
Professeur, Université Paris Sud
Professor, Université Beihang, Chine
Professeur, Harbin Institute of Technology, Chine Yi-
Professeur, Harbin Institute of Technology, Chine
Professeur, Harbin Institute of Technology, Chine:

博士学位论文

BaCu₂Se₂ 和 BiCuSeO 热电材料的
掺杂及织构化改性

**IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF BaCu₂Se₂ AND BiCuSeO BY
DOPING AND TEXTURATION**

李静

哈尔滨工业大学

2015 年 7 月

国内图书分类号: TG15
国际图书分类号: 621.78

学校代码: 10213
密级: 公开

工学博士学位论文

BaCu₂Se₂ 和 BiCuSeO 热电材料的 掺杂及织构化改性

博士研究生: 李 静

导 师: 蔡 伟 教授

合 作 导 师: Nita DRAGOE 教授

申 请 学 位: 工学博士

学 科: 材料物理与化学

所 在 单 位: 材料科学与工程学院

答 辩 日 期: 2015 年 7 月

授予学位单位: 哈尔滨工业大学

Classified Index: TG15

U.D.C: 621.78

Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering

**IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF BaCu_2Se_2 AND BiCuSeO BY
DOPING AND TEXTURATION**

Candidate :	LI Jing
Supervisor :	Prof. CAI Wei
Co-supervisor :	Prof. Nita DRAGOE
Academic Degree Applied for :	Doctor of Engineering
Speciality :	Materials Physics and Chemistry
Affiliation :	School of Mater. Sci. & Eng.
Date of Defence :	July, 2015
Degree-Conferring-Institution :	Harbin Institute of Technology

摘 要

BaCu₂Se₂ 和 BiCuSeO 具有较低的热导率和较高的 Seebeck 系数, 是两种极具应用潜力的 *p* 型铜硫族化合物热电材料, 但这两种材料电导率较低, 导致 *ZT* 值较小, 因而提高 *ZT* 值成为其实际应用的关键。本文主要采用元素掺杂提高 BaCu₂Se₂ 和 BiCuSeO 的电导率, 提高 *ZT* 值。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、Hall 效应测试仪、Seebeck 系数/电导率综合测试系统和激光热导仪等研究 BaCu₂Se₂ 中 Na 掺杂和 Ag 掺杂以及 BiCuSeO 中 Ba 掺杂、S 掺杂和热锻织构化对微观组织结构、输运特性和热电性能的影响规律和机制。

采用 Na 和 Ag 掺杂分别提高 BaCu₂Se₂ 的载流子浓度和迁移率, 以提高电导率, 提高 *ZT* 值。随 Na 掺杂量增加, Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的载流子浓度大幅度增大, 电导率 (σ) 显著提高, Seebeck 系数 (S) 减小, 导致功率因子 ($PF = S^2\sigma$) 先升高后降低, 在 $x=0.075$ 时达到最高, 773K 时为 $8.1\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。随 Na 掺杂量增加, 晶格热导率 (κ_{lat}) 略有降低, 电导率的提高使电子热导率 (κ_{ele}) 增大, 导致总热导率 (κ_{tot}) 增大。根据 $ZT = (S^2\sigma/\kappa_{tot})T$, *ZT* 值先升高后降低, 在 $x=0.075$ 时达到最大, 773K 时为 1。适量 Ag 等电位取代 BaCu₂Se₂ 中的 Cu 提高了载流子迁移率, 提高电导率和功率因子, 改善其热电性能, 使室温 *ZT* 值由 0.018 提高至 0.034。

采用 Ba 掺杂提高 BiCuSeO 的载流子浓度, 以提高电导率, 提高 *ZT* 值。Ba 掺杂量增加, Bi_{1-x}Ba_xCuSeO 的载流子浓度大幅度增加, 使电导率显著提高, 而 Seebeck 系数减小, 导致功率因子在 Ba 掺杂量为 $x=0.125$ 时出现峰值, 在 923K 为 $6.33\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。电导率的提高使电子热导率增大; 同时 Bi 与 Ba 的原子质量和离子尺寸波动加重晶格畸变, 增强声子散射, 使晶格热导率减小, 并且 κ_{ele} 增加幅度大于 κ_{lat} , 因此总热导率增大。最终, 随 Ba 掺杂量增加, *ZT* 值先升高后降低, $x=0.125$ 时 *ZT* 值在 923K 达 1.1。Bi_{1-x}Ba_xCuSeO 经 923K 保温 1 周后热电性能无变化, 呈现出良好的稳定性。

在 Ba 重掺杂改性 BiCuSeO 基础上, 利用其各向异性特点, 通过热锻构建织构, 提高载流子迁移率, 提高电导率 ($\sigma = n\mu e$), 进一步改善热电性能。随热锻次数增加, 垂直于压力方向的载流子迁移率 (μ_{\perp})、电导率 (σ_{\perp}) 和热导率 (κ_{\perp}) 升高, 而平行于压力方向的对应值均降低。特别指出, Seebeck 系数不因热锻次数增加而改变。随热锻次数增加, $\sigma_{\perp}/\kappa_{\perp}$ 增大, $\sigma_{\parallel}/\kappa_{\parallel}$ 减小, 因此三次热锻后 *ZT_⊥* 值提高, 923K 时达 1.4。

采用 S 掺杂, 降低 BiCuSeO 的成本, 同时降低热导率。在 $x=0\sim 1$ 范围内,

$\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 可形成近纯相固溶体。随着 S 替代量增加, $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的晶格常数线性减小, 符合 Vegard 定律。第一原理计算表明, 在 BiCuChO ($\text{Ch}=\text{S}$ 、 Se) 中, $\text{Cu}-\text{Ch}$ 键的共价性较强, 连接 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层与 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层的 $\text{Bi}-\text{Ch}$ 键离子性较强, 经 S 取代 Se 后, 二者的离子性均变强。S 部分取代 Se 时, S 与 Se 离子半径差加重了晶格畸变, 增强声子散射, 导致热导率明显低于 BiCuSeO 和 BiCuSO 。

关键词: BaCu_2Se_2 ; BiCuSeO ; 电导率; 热导率; 热电性能

Abstract

BaCu₂Se₂ and BiCuSeO, as two kinds of promising *p*-type copper-chalcogenide based thermoelectric materials, have low thermal conductivity and high Seebeck coefficient. But the low electrical conductivity results in low *ZT* value. Therefore, improvement of electrical conductivity is the key issue for their practical application. In this thesis, doping was carried out to increase electrical conductivity of BaCu₂Se₂ and BiCuSeO, and further improve their *ZT* value. Influence of doping on the microstructure, transport behavior and thermoelectric properties of BaCu₂Se₂ and BiCuSeO was investigated by XRD, SEM, TEM, Hall measurement, ZEM-3 and laser flash diffusivity apparatus. Meanwhile, the related mechanism was also investigated.

In order to improve electrical conductivity and *ZT* value, Na doping and Ag doping were developed to increase carrier concentration and mobility of BaCu₂Se₂, respectively. As Na doping content increased, carrier concentration of Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ increased obviously, electrical conductivity(σ) and Seebeck coefficient(S) was increased and decreased, respectively. The maximum power factor(PF) of 8.1 μ Wcm⁻¹K⁻² at 773K was obtained when $x=0.075$. Lattice thermal conductivity(κ_{lat}) decreased slightly as Na doping increasing, while electronic thermal conductivity(κ_{ele}) increased due to the improved electrical conductivity. According to the equation $ZT=(S^2\sigma/\kappa_{tot})T$, *ZT* first increased and then decreased with the increasing Na doping amount. Maximum *ZT* of 1 at 773K was obtained when $x=0.075$. Proper amount of Ag substitution in the BaCu₂Se₂ increased the carrier mobility. Therefore, the electrical conductivity and PF was improved. Room temperature *ZT* was enhanced from 0.018 to 0.034.

Ba doping was chosen in BiCuSeO to increase the carrier concentration, thus improve the electrical conductivity and *ZT*. As Ba doping concentration increased, carrier concentration of Bi_{1-x}Ba_xCuSeO increased remarkably, leading to electrical conductivity and Seebeck coefficient increase and decrease, respectively. Therefore, the maximum PF of 6.33 μ Wcm⁻¹K⁻² at 923K was obtained when $x=0.125$. Electronic thermal conductivity was increased because of the improved electrical conductivity after Ba doping, while lattice thermal conductivity was decreased due to enhanced phonon scattering by the fluctuation of atomic mass and size between Ba and Bi. The increase of κ_{ele} surpassed reduction of κ_{lat} , so κ_{tot} increased after Ba doping. As a consequence, *ZT* first increased and then decreased. The maximum *ZT* of 1.1 at 923K was obtained when $x=0.125$. The thermoelectric properties of Bi_{1-x}Ba_xCuSeO showed no change after annealing at 923K for one week, displaying

their good thermal stability.

Taking the advantage of the anisotropic characteristics of BiCuSeO, hot forging method was applied on the Ba heavily doped BiCuSeO to induce texture and improve the carrier mobility and electrical conductivity. For the direction perpendicular to the pressure, with the increase of hot forging times, carrier mobility(μ_{\perp}), electrical conductivity(σ_{\perp}) and thermal conductivity(κ_{\perp}) increased. In contrast, transport behavior showed a reverse regulation in the direction parallel to the pressure. Seebeck coefficient and carrier concentration were still unchanged after hot forging. $\sigma_{\perp}/\kappa_{\perp}$ increased while $\sigma_{\parallel}/\kappa_{\parallel}$ decreased as increasing hot forging times, consequently, ZT_{\perp} was boosted to 1.4 at 923K after three times hot forging.

S doping was applied to decrease the cost and thermal conductivity of BiCuSeO. Nearly pure phase BiCuSe_{1-x}S_xO solid solution can be formed within $x=0\sim1$. Lattice parameters of BiCuSe_{1-x}S_xO decreased linearly as increasing S content, obeying the Vegard's law. Ab initio calculation for BiCuChO($Ch=S, Se$) indicated that Cu- Ch bonding had strong covalent characteristic, while Bi- Ch bonding that connected (Bi₂O₂)²⁺ layer with (Cu₂Ch₂)²⁻ layer had strong ionic characteristic. When Se was partially substituted by S, atomic mass and size difference between Se and S induced lattice distortion and intensified phonon scattering, so their thermal conductivity was lower than those of BiCuSeO and BiCuSO.

Keywords: BaCu₂Se₂, BiCuSeO, electrical conductivity, thermal conductivity, thermoelectric properties

主要符号及其意义

η : 转换效率或简约费米能级	Z : 热电优值参数
T : 绝对温度	S : Seebeck 系数或散射系数
σ : 电导率	κ : 热导率
κ_B : 波尔兹曼常数	e : 电子电荷量
γ : 散射因子或 Gruneisen 常数	n : 载流子浓度或简并度
m^* : 有效质量	h : 普朗克常数
$F_n(\xi)$: 费米积分	ξ : 费米能级
E_F : 费米能级	ρ : 电阻率或密度
μ : 迁移率	τ_0 : 弛豫时间
L : 洛伦兹常数	ΔT : 温差
J : 电流密度	E : 电场
v : 载流子速度	q : 载流子带电量
R_H : 霍尔系数温差	l : 样品厚度或平均自由程
C_v : 定容比热	v_a : 平均声速
v_l : 纵波声速	v_s : 横波声速
ν_p : 泊松比	

目录

摘 要	I
Abstract.....	III
主要符号及其意义	V
Contents	VIII
第 1 章 绪论	1
1.1 研究目的和意义	1
1.2 热电材料的研究现状	2
1.2.1 低温热电材料	2
1.2.2 中温热电材料	3
1.2.3 高温热电材料	8
1.3 热电材料的掺杂改性及微观组织结构调控	9
1.3.1 载流子浓度优化	10
1.3.2 能带结构调控	12
1.3.3 点缺陷调控	16
1.3.4 织构化改性	17
1.3.5 低维化改性	18
1.4 铜硫族化合物热电材料的研究进展	19
1.4.1 铜硫族化合物的性能特点	19
1.4.2 BaCu ₂ Se ₂ 热电材料的结构与性能	20
1.4.3 BiCuSeO 热电材料的掺杂改性	20
1.5 主要研究内容	22
第 2 章 试验材料及方法	23
2.1 试验材料	23
2.2 结构表征	25
2.3 基本物性表征	25
2.4 热电性能测试	25
2.5 能带结构计算	29
第 3 章 BaCu ₂ Se ₂ 热电材料的掺杂改性	30
3.1 引言	30
3.2 BaCu ₂ Se ₂ 的 Na 掺杂改性	30
3.3 BaCu ₂ Se ₂ 的 Ag 掺杂改性	42
3.4 BaCu ₂ Se ₂ 热电材料的稳定性	48
3.5 本章小结	53
第 4 章 BiCuSeO 热电材料的 Ba 掺杂改性	54

4.1 引言	54
4.2 Ba 掺杂对微观结构的影响	54
4.3 Ba 掺杂对热电性能的影响	59
4.4 Ba 掺杂 BiCuSeO 的热电性能稳定性	68
4.5 本章小结	70
第 5 章 Ba 掺杂 BiCuSeO 热电材料的织构化改性	71
5.1 引言	71
5.2 Bi _{0.875} Ba _{0.125} CuSeO 的热锻与织构演化	71
5.3 织构化对 Bi _{0.875} Ba _{0.125} CuSeO 热电性能的影响	77
5.4 本章小结	83
第 6 章 BiCuSeO 热电材料的 S 掺杂改性	84
6.1 引言	84
6.2 S 掺杂对晶体结构的影响	84
6.3 S 掺杂对能带结构的影响	88
6.4 S 掺杂对热分解温度的影响	91
6.5 S 掺杂对热电性能的影响	93
6.6 本章小结	98
结论	99
参考文献	101
攻读博士学位期间发表的论文及其它成果	119
哈尔滨工业大学学位论文原创性声明和使用权限	120
致 谢	121
个人简历	122

Contents

Abstract (In Chinese).....	I
Abstract (In English)	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Motivation and significance	1
1.2 Research and Development of thermoelectric materials	2
1.2.1 Low-temperature thermoelectric materials	2
1.2.2 Middle-temperature thermoelectric materials.....	3
1.2.3 High-temperature thermoelectric materials	8
1.3 Doping and microstructure adjugement to improve thermoelectric properties	9
1.3.1 Doping to optomize carriers concentration.....	10
1.3.2 Doping to adjudge band structure	12
1.3.3 Doping to form solid-solution.....	16
1.3.4 Texturation to improve thermoelectric properties	17
1.3.5 Nanocrystalization to improve thermoelectric properties	18
1.4 Research progress of chalcogenides based thermoelectric materials	19
1.4.1 Properties of chalcogenide based thermoelectric materials	19
1.4.2 Structure and properties of BaCu ₂ Se ₂	20
1.4.3 Doping in BiCuSeO to improve its thermoelectric properties.....	21
1.5 Main research contents of the present study	22
Chapter 2 Materials and experimental procedures	23
2.1 Experimental materials	23
2.2 Characterization of structure	25
2.3 Characterization of basic properties.....	25
2.4 Measurement of thermoelectric properties	25
2.5 Calculation of band structure.....	29
Chapter 3 Improvement of thermoelectric properties of BaCu ₂ Se ₂ by doping.....	30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Improvement of thermoelectric properties of BaCu ₂ Se ₂ by Na doping	30
3.3 Improvement of thermoelectric properties of BaCu ₂ Se ₂ by Ag doping	42
3.4 Stability of BaCu ₂ Se ₂ thermoelectric materials	48
3.5 Summary	53
Chapter 4 Improvement of thermoelectric properties of BiCuSeO by Ba	
doping	54
4.1 Introduction.....	54
4.2 Influence of Ba doping on microstructure	54
4.3 Influence of Ba doping on thermoelectric properties	59
4.4 Thermoelectric properties stability of Ba doped BiCuSeO.....	68
4.5 Summary	70

Chapter 5 Improvement of thermoelectric properties of Ba doped BiCuSeO	
by texturation.....	71
5.1 Introduction.....	71
5.2 Hot forging and texture development of $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$	71
5.3 Influence of texture on thermoelectric properities of $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$	77
5.4 Summary.....	83
Chapter 6 Improvement of thermoelectric properties of BiCuSeO by S	
doping	84
6.1 Introduction.....	84
6.2 Influence of S doping on crystal structure	84
6.3 Influence of S doping on band structure	88
6.4 Influence of S doping on decomposition temperature.....	91
6.5 Influence of S doping on thermoelectric properties.....	93
6.6 Summary.....	98
Conclusion	99
References	101
Papers published in the period of Ph.D. education	119
Statement of copyright and letter of authorization.....	120
Acknowledgements.....	121
Resume	122

第1章 绪论

1.1 研究目的和意义

随着社会经济与科技的发展,全球所需的能源消耗量大幅增长,传统石化能源日益枯竭。目前,全球能源消费结构中一次能源和含碳能源占大部分,并且能源需求量仍在持续增长。由于煤和石油燃烧产生的 CO 等气体导致环境污染日益严重,能源和环境问题成为当今世界人类面临亟待解决的两大问题。我国的能源结构以煤炭为主,风能、核能、太阳能等新能源虽然正在快速发展,但其比例仍然较低,所以开发新型能源迫在眉睫。目前,在能源的使用过程中,有大于 60%的能量以热能的形式损失掉^[1]。若将工业余热、汽车尾气余热等废热通过热电材料发电,将大大提高传统能源的使用效率,缓解能源危机和环境污染。

热电材料是一种利用固体中载流子和声子的输运及其相互作用,实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料。由热电材料制作的温差发电或制冷器件具有无噪声、零排放无污染、寿命长、无震动、体积小等优点,在深空探测、制冷领域已获得应用,在废热发电方面极具应用潜力^[2-3]。衡量热电材料性能的指标为热电优值 (ZT 值)^[4],热电材料的转换效率 (η) 由 ZT 值决定^[5],在不同温差下,热电转换效率与 ZT 值的关系如式 (1-1) 和图 1-1 所示:

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{(1 + ZT)^{1/2} + T_C / T_H} \quad (1-1)$$

其中 T_H 为热端温度, T_C 为冷端温度, T 为平均温度。 ZT 值的表达式如式 (1-2) 所示

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1-2)$$

其中 σ 、 S 、 κ 和 T 分别是电导率、Seebeck 系数、热导率和绝对温度, $PF = S^2 \sigma$ 称为功率因子。 ZT 值为材料本身的属性,为了得到更高的热电转换效率,需要热电材料具有较大的 Seebeck 系数,以保证较大的温差电压;较高的电导率,以减少产生的焦耳热;以及较小的热导率,以确保器件中存在足够的温差。目前商用热电材料的 ZT 值小于 1.0,热电转换效率约为 5%-10%。提高 ZT 值是热电材料研究领域永恒的热点。

目前应用的传统热电材料包括 Bi_2Te_3 基、 PbTe 基和 SiGe 基等,其中 Te 和 Ge 元素的储量稀少、价格高; Pb 有毒,污染环境、危害人们健康。所以开

发环境友好、低成本的新型热电材料尤为迫切。在铜的硫族化合物当中， BaCu_2Se_2 和 BiCuSeO 具有较低的热导率和较高的 Seebeck 系数，不含有毒元素和高成本元素，是两种具有开发潜力的中温热电材料。但是它们的电导率较低，导致 ZT 值低，限制应用。本论文的研究目的是通过掺杂及微观组织结构调控等方法提高 BaCu_2Se_2 和 BiCuSeO 的电导率，改善热电性能。这对于丰富热电材料体系和热电材料理论具有重要的指导意义。

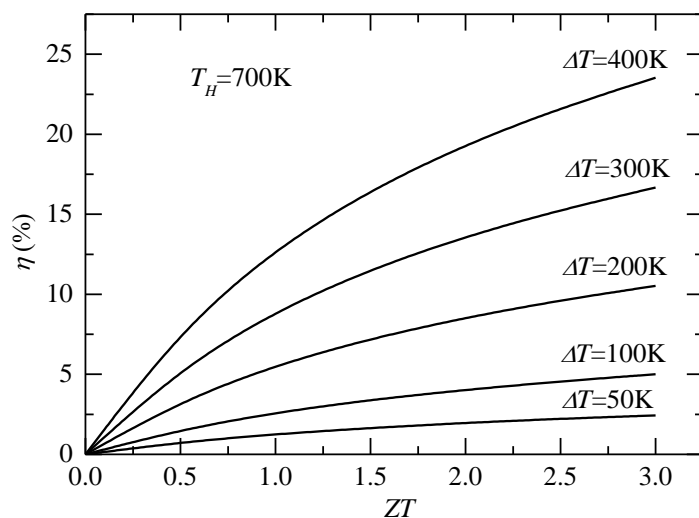


图 1-1 热电器件的能量转换效率与 ZT 值和温度的关系曲线

Fig.1-1 The energy conversion efficiency of thermoelectric device as a function of ZT and temperature

1.2 热电材料的研究现状

1.2.1 低温热电材料

Bi_2Te_3 是目前室温下 ZT 值最高，室温附近商用最成功的热电材料。它被广泛应用于热电制冷领域，也是低温区发电效率最高的热电材料^[6]。 Bi_2Te_3 具有六方层状结构，空间群为 $R-3m$ ，具有较强的各向异性。当 Te 替代 Bi 位置时形成施主掺杂，当 Bi 替代 Te 时形成受主掺杂。所以 Bi_2Te_3 既可以被制造成 p 型又可以被制造成 n 型材料，为了降低其热导率，在 p 型材料中通常采用 Sb 取代 Bi，而在 n 型材料中通常采用 Se 取代 Te。虽然 Bi_2Te_3 已经得到了商业化应用，但通过掺杂、成分调整等可进一步提高其性能。 Bi_2Te_3 基热电材料的制备方法包括区熔法^[7]、定向凝固法^[8]、热压法^[9-10]、SPS 法^[11-12]等。Yamashita 等人^[13-15]采用传统的定向凝固法制备了 Te 过量的 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 I 、 CuBr

掺杂的 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ ，经过退火和优化成分后，在 p 型和 n 型材料中分别得到了最高 ZT 值为 1.41 和 1.13 的 Bi_2Te_3 基热电材料。Chung 等人^[16]在 Bi_2Te_3 的层状结构中间嵌入 Cs，制得一种新型合金 CsBi_4Te_6 ，由于这种新型材料具有很低的热导率，它的 ZT 值在 225K 时高达 0.8。在 Bi_2Te_3 - Bi_2Sb_3 超晶格量子阱中 ZT 可高达 2.4^[17]。

1.2.2 中温热电材料

中温热电材料中，PbTe 是一种研究历史最久的传统热电材料，自 1960 年以来， ZT 值为 0.8 的 PbTe 基材料多次被成功地应用于 NASA 宇航任务中。近年来，PbTe 基热电材料得到长足的发展。Pei 等人^[18]在 PbTe 中重掺杂 Na，将载流子浓度提高至 10^{20}cm^{-3} ，并且由于费米面附近态密度的急剧增大使 Seebeck 系数具有很大提高， ZT 值提高至 1.4@750K。他们还通过掺杂调控实现 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 块体材料的多能谷汇聚，850K 时 ZT 值达到 1.8^[19]。Zhang 等人^[20]在 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 固溶体中掺杂 K，发现 Se 可以改变固溶体中的电负性平衡，增加 K 在固溶体中的固溶度，但富 Te 固溶体的平均 ZT 值大于富 Se 的固溶体。Girard 等人^[21]在掺杂 12%Na 的 PbTe-PbS 固溶体中发现了形貌可控的 PbS 纳米结构，降低了晶格热导率。一般而言，块体材料中的纳米结构在降低热导率的同时也会增加载流子散射，降低载流子迁移率，但是 Biswas 等人^[22]通过在 PbTe 母相中原位析出以内延方式排列的 SrTe 纳米晶，SrTe 和 PbTe 具有相似的对称性和晶格常数，在三维空间上具有相匹配的晶体结构，有效的抑制了材料中的热扩散，而没有影响空穴迁移率，所以得到了较高的功率因子。

性能优异的热电材料需具备优异电学性能和低热导率。Slack 等人^[23]首次提出了“电子晶体-声子玻璃”的概念，即材料的电学性能如同晶体一样，而其导热过程具有玻璃的特性。根据这一概念的指导，开发出了许多极具潜力的新型热电材料。

方钴矿是一种研究比较深入的热电材料，它们具有 CoAs_3 的晶体结构，属于立方点群晶体 $Im\bar{3}$ 。晶体结构是由八个 XY_6 ($\text{X}=\text{Co}$ 、 Rh 、 Ir ； $\text{Y}=\text{P}$ 、 As 、 Sb) 八面体共角相接组成。 CoAs_3 结构可以看做一种严重扭曲的 AB_3 钙钛矿结构。图 1-2 a)和 b)显示连接在一起的八面体在 $(\text{XY}_6)_8$ 团簇中间产生了一个空隙。这个空隙占据立方晶格体心的位置，并且它足够容纳一个大金属原子，形成填充的方钴矿。 CoSb_3 具有较高的功率因子，但晶格热导率较高 ($10\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，导致其 ZT 值较低。在晶格空隙中填充稀土金属、碱土金属、碱金属，铯或 IV 族元素原子可优化载流子浓度。同时，这些填隙原子等可增强声子散射，降低晶格热导率，提高热电性能^[24-26]。空隙填充原子越大，则

引起的晶格畸变越大，晶格热导率降低越多。 CoSb_3 空隙位置低浓度的 $\text{Ba}^{[27]}$ 或 $\text{Ce}^{[28]}$ 等填充就会引起热导率的显著降低，某些情况下还会提高功率因子。 $\text{Sales}^{[29]}$ 、 $\text{Nola}^{[30]}$ 和 $\text{Tang}^{[31]}$ 等人分别报道了 $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 作为 p 型和 n 型材料具有较高的 ZT 值，在 600-800K 这些材料的 ZT 值均能达到 1 以上。

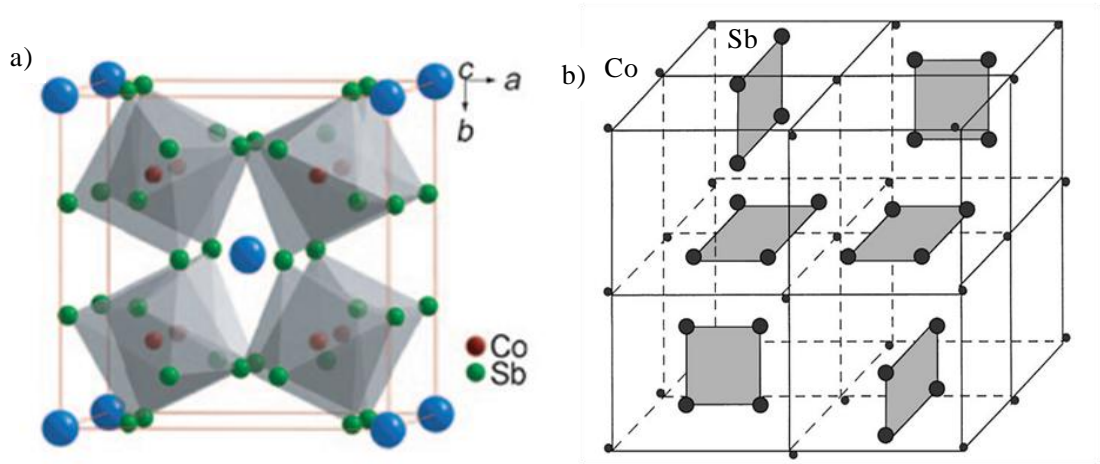


图 1-2 方钴矿 CoSb_3 的晶体结构^[24,32]

Fig 1-2 Crystal structure of the skutterudite CoSb_3 ^[24,32]

a) unit cell of skutterudite structure, b) the structure shifted by the fractional coordinates $1/4, 1/4, 1/4$ from the unit cell

具有 MgAgAs 晶体结构的 **Half-Heusler** 合金也是近年来研究较多的一种中温热电材料，由三个相互贯穿的面心立方亚晶格和一个中空的亚晶格组成，通式为 XYZ ，其中 X 和 Y 是过渡族金属， Z 是主族元素^[32-34]。**Half-Heusler** 合金较容易合成，并且熔点较高，约为 1373-1573K，化学和热稳定性好。图 1-3 所示为 MnNiSn 的晶体结构，其中 Ni 占据面心立方的格点位置，内部的 M 和 Sn 构成立方体结构。**Full-Heusler** 合金为金属，它的亚晶格格点全部被占满，而 **Half-Heusler** 合金中的 Ni 空位使它具有窄带隙^[35-37]，赋予了该材料较大的有效质量和较大的温差电压^[38]。

Half-Heusler 合金中三套填充的亚晶格是相互独立的，可进行成分调控来优化热电性能。例如，在 Sn 位置进行掺杂可以提高载流子浓度，而在 Ti 和 Ni 位置掺杂可以引起质量波动而降低热导率。**Half-Heusler** 合金作为热电材料最吸引人的优势是较大的 **Seebeck** 系数（约为 $100\mu\text{VK}^{-1}$ ，300K）和较高的电导率（ $1000-10000\text{Scm}^{-1}$ ，300K）导致其具有较高的功率因子^[39-43]。

Half-Heusler 合金的种类较多，其中 ZnNiSn 是研究最多且最具有应用前景的热电材料。 Sb 掺杂的 TiNiSn 合金在 650K 具有 $70\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 的功率因子^[43]，但是它的热导率也较高，约为 $10\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，所以 ZT 值在 650K 为 0.45。据报

道, n 型 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ 的 ZT 值在 800K 时约为 0.7^[44]。Sakurada 等人报道, n 型 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ 在 700K 时 ZT 值为 1.4^[45]。此外, 研究者们对约 30 种 Half-Heusler 合金的热电性能进行了理论计算^[46], 其中 Co、Rh 和 Fe 基 Half-Heusler 合金有潜力作为 p 型热电材料, 而 LaPdBi 等有望作为 n 型热电材料。

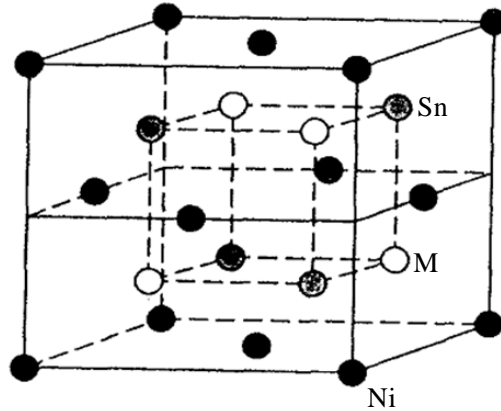


图 1-3 MNiSn 的晶体结构^[35]

Fig.1-3 Crystal structure of MNiSn^[35]

笼状化合物具有由多个 Al、Ga、Si、Ge 或 Sn 四面体协调组成的开放式框架结构, 热导率普遍较低。笼状化合物热电材料的晶体结构主要有 I 型和 VIII 型两大类, 它们的晶体结构框架都是由正电性较大的原子构成的笼状结构, 如图 1-4 所示。第一类 (I 型) 笼状结构的表达式为 $\text{X}_2\text{Y}_6\text{E}_{46}$, E 表示形成框架结构的原子, X 和 Y 表示“客”原子。它包括两种: 第一种晶体结构是由 E_{20} 和 E_{24} 形成的两个笼状多面体构成; 第二种结构是由 E_{20} 和 E_{28} 笼状结构构成, 而“客”原子均被包围在这些 E 原子构成的多面体“笼子”内。在这些笼状结构中, “客”原子发生振荡, 散射晶格声子, 降低晶格热导率^[47]。研究还发现, 框架结构的开放属性也是热导率较低的原因之一^[48]。

采用密度函数理论 (DFT)^[49]对第一类笼状结构进行理论计算发现, 进行成分优化后, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$ 的 ZT 值可达到 0.5@300K 和 1.7@800K。通过 Czochralski 方法制备的 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, 在 900K 时, Seebeck 系数、电导率和热导率分别为 $150\mu\text{V}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 600Scm^{-1} 和 $1.25\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ZT 为 1.35^[50]。第二类 (VIII 型) 笼状结构的表达式为 $\text{X}_{24}\text{E}_{100}$, 它由 E_{20} 五边形、十二面体和开放的十二面体三种笼子和畸变的立方体组成。 n 型笼状 $\text{Ba}_{24}\text{Ga}_x\text{Ge}_{100-x}$ ($x=15$) 的功率因子和热导率分别为 $11.5\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 和 $0.85\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 在 943K 时, ZT 值为 1.25^[51]。

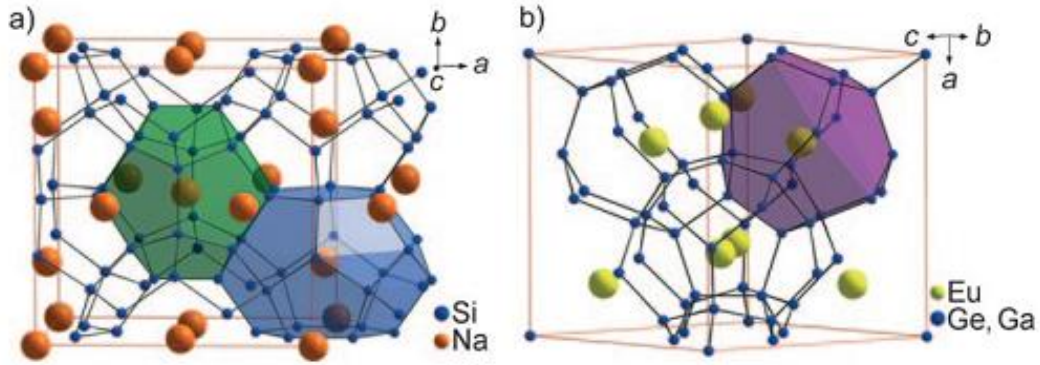

 图 1-4 笼状化合物的晶体结构^[32]

 Fig.1-4 Crystal structure of clathrate^[32]

 a) type I clathrate, $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, b) type VIII clathrate, $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

Zintl 相是近年备受关注的一种热电材料，具有复杂晶体结构和窄带隙的特点，可大范围调控成分改善其热电性能。这类材料是由碱金属、碱土金属或稀土元素和 II B 族或 IIIA 族元素与 VB 族元素等组成的多元金属间化合物。Zintl 相热电材料物具有“电子晶体-声子玻璃”的热电输运特性，共价键结合的阴离子层亚结构使该类材料具有高的载流子迁移率。在 Zintl 相化合物中， $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 是一种极有潜质的中温 p 型热电材料，它具有很低的热导率^[52]。图 1-5 所示为 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 的晶体结构，它具有一个 Zn 位和两个独立的 Sb 位。Sb1 和 Sb2 位分别是 Sb^{3-} 和 Sb_2^{4-} ，容易造成无序结构，并可以在大范围内调整化合物的成分。研究表明，这一结构中包括 3 种不同的间隙位置，Zn 位只有 90% 被占满^[53,54]。

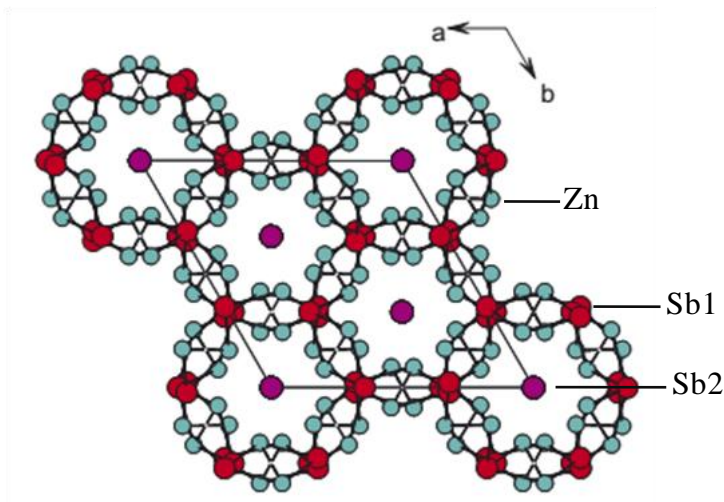

 图 1-5 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 的晶体结构示意图^[52]

 Fig.1-5 Crystal structure of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ^[52]

与传统热电材料相比, $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 的功率因子较低, 673K 时为 $13\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 所以较高的 ZT 值与“声子玻璃”特性导致的低热导率有关, 室温热导率约为 $0.9\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[55]。对 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 进行掺杂会进一步降低其热导率, 但是掺杂的浓度有限。即使与结构相同的 Cd_4Sb_3 形成 $(\text{Zn}, \text{Cd})_4\text{Sb}_3$ 固溶体, 在 673K 时 Cd_4Sb_3 的固溶极限也只有 6mol%^[55]。目前报道的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 最高 ZT 值为 $1.3@670\text{K}$ ^[56], 但作为热电材料 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 的缺点是稳定性差, 在 841K 开始分解为 ZnSb 和 Zn 。

氧化物作为热电材料的优点在于其优良的热和化学稳定性。总体上, 大部分氧化物载流子浓度较低, 导电性差。但层状的 Na_xCoO_2 具有类似金属的导电性和较大的 Seebeck 系数^[57]。单晶 NaCoO_2 的室温 Seebeck 系数和电导率分别为 $100\mu\text{VK}^{-1}$ 和 5000Scm^{-1} , 功率因子为 $50\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 800K 时, ZT 可达到 1 以上^[58]。 NaCoO_2 的晶体结构如图 1-6 所示, CdI_2 型的 CoO_2 八面体共边连接, 形成了 CoO_2 层, Na^+ 随机分布, 占据了层状结构之间的位置^[59]。 $(\text{CoO}_2)^{0.5-}$ 层是电子强关联的系统, 这一层起到了电子输运层的作用, 间隙的 Na^+ 离子起到了散射声子的作用, 使得 NaCoO_2 具有较低的热导率, 室温下约为 $3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。 NaCoO_2 的衍生化合物, 包括 Bi 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ^[60] $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ^[61-62]、 $\text{TiSr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ^[63] 和 $(\text{Hg}, \text{Pb})\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ^[64] 等 p 型热电材料均表现出良好的热电性能。

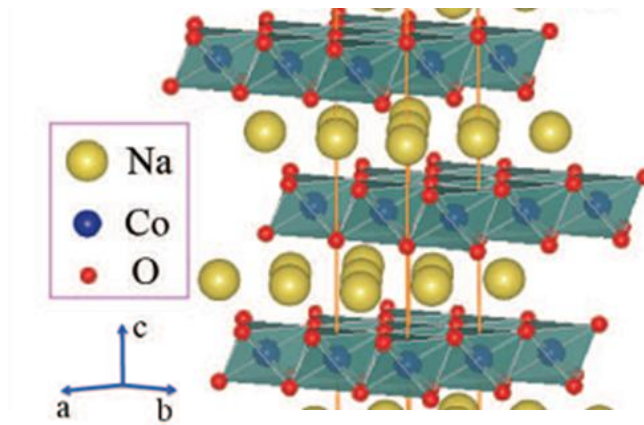


图 1-6 NaCoO_2 的晶体结构示意图^[59]

Fig.1-6 Crystal structure of NaCoO_2 ^[59]

目前报道的 n 型氧化物热电材料 ZT 值均低于 p 型。性能较好的 n 型氧化物热电材料有 SrTiO_3 , 重掺杂 La 和 Nb 后, 1000K 时 ZT 值分别达到 0.37 和 0.26^[65]。1000K 时, Al 掺杂 ZnO 的 ZT 值约为 0.3^[66,67], 室温到 1000K 时表现出 n 型金属导电特性, 具有较大的功率因子, 约为 $8\text{-}15\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 但其热导率较高, 约为 $40\text{-}50\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。图 1-7 所示为各种氧化物材料的热电优值。

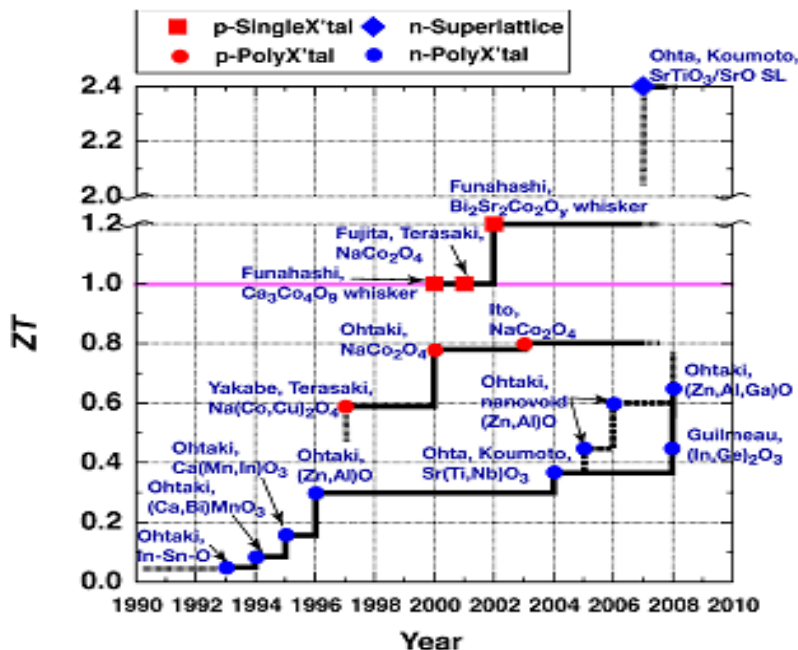


图 1-7 氧化物热电材料的 ZT 值^[68]

Fig.1-7 ZT of oxide thermoelectric materials^[68]

1.2.3 高温热电材料

Si-Ge 合金的应用范围为 1000K 以上，它已经成功的应用于一些深空探测器中，例如在 Cassini 号土星探测器的放射性同位素温差电池中，热电转换器件即采用 Si-Ge 合金所制备。块体 Si-Ge 合金在高温下本身具有较高的 ZT 值，Ge 含量为 20–30% 时， p 型和 n 型材料的 ZT 值分别可达 0.7 和 1^[69,70]。采用纳米化降低热导率后，其热电性能可进一步提高。Joshi 等人^[70]采用高能球磨结合热压烧结，制备了纳米结构 Si-Ge 块体材料。由于纳米晶界对声子的强散射降低热导率， ZT 值提高到了 1。Zebarjadi 等人^[71]采用调制掺杂，在未掺杂块体材料基体中加入掺杂的纳米颗粒，使载流子从纳米颗粒中分离出来，进入到未掺杂的基体中，导致杂质离子对载流子的散射减弱，提高材料的载流子迁移率，最终大幅提高了材料的功率因子。对 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 纳米材料在 1275K 热处理 1 年后，材料的热电性能仍然没有发生变化，这说明在这一温度区间 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 纳米结构材料是稳定的^[72]。

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 是一种性能良好的 p 型热电材料，在高温下其热电性能可与 SiGe 相媲美。它属于 Zintl 相中的一种，晶体结构结构如图 1-8 所示。它具有复杂的 $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ 晶体结构，由一个 $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ 四面体（图中红色四面体），一个 $[\text{Sb}_3]^{7-}$ 多原子阴离子团，四个位于 $[\text{YbSb}_4]^{9-}$ 和 $[\text{Sb}_3]^{7-}$ 之间的 Sb^{3-} 阴离子和 14

个 Yb^{2+} 组成。随着温度的变化, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 表现出弱金属或半金属特性。1200K 时, 热压烧结的 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 块体材料的电导率和 Seebeck 系数分别为 185Scm^{-1} 和 $180\mu\text{VK}^{-1}$ 。它的功率因子较低, 约为 $6\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 但是热导率也较低, 为 $0.7\text{-}0.9\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 所以 ZT 值较高, 1200K 时为 1^[73]。 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的低晶格热导率归因于较大的晶格常数、复杂的晶体结构和离子键的存在。目前研究者在 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 中掺杂碱土金属、稀土金属以及过渡族元素或主族金属, 来优化其热电性能^[74,75]。

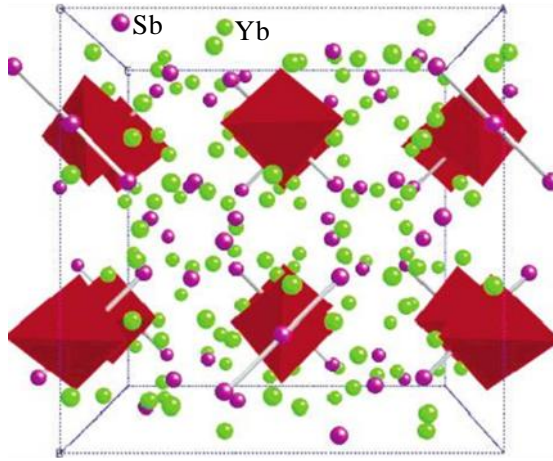


图 1-8 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的晶体结构^[73]

Fig.1-8 The crystal structure of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[73]

1.3 热电材料的掺杂改性及微观组织结构调控

材料的热电优值 ZT 由 Seebeck 系数、电导率和热导率决定。若要得到高的热电优值, 材料要有较大的 Seebeck 系数, 良好的导电性以及低的热导率。目前提高热电性能的途径包括调控能带结构提高功率因子和低维化降低热导率。由于决定热电性能的三个参数 Seebeck 系数、电导率和热导率之间有着紧密的联系, 相互牵制, 此消彼长, 所以改进热电性能需要同时考虑三者之间的联系。首先简要介绍各参数的物理内涵:

(1) **Seebeck 系数**: 在温度恒定时, 本征半导体的 Seebeck 系数经简化可以表示为:

$$S = \frac{k_B}{e} [\gamma + C - Lnn] \quad (1-3)$$

$$n = \frac{4\pi(2m^*k_BT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\eta) \quad (1-4)$$

其中 k_B 为波尔兹曼常数, e 为电子带电量, γ 为散射因子, C 为常数, n 为载流子浓度, m^* 为载流子有效质量, η 为简约费米能级, $F(\eta)$ 为费米积分,

h 为普朗克常数。可见, Seebeck 系数与载流子浓度呈反比, 与有效质量和散射因子呈正比。

(2) **电导率**: 电导率为载流子电荷、载流子浓度和迁移率的乘积。

$$\sigma = ne\mu \quad (1-5)$$

$$\mu = \frac{4e}{3\pi^{1/2}} \left(\rho + \frac{3}{2} \right) (k_B T)^\gamma \frac{\tau_0}{m^*} \quad (1-6)$$

ρ 为电阻率, μ 为载流子迁移率, τ_0 为弛豫时间。由公式 (1-5) 和 (1-6), 材料电导率跟费米积分、散射因子、弛豫时间、有效质量和费米能级等材料物理属性有关。随有效质量增大, 材料的 Seebeck 系数增大, 但是载流子迁移率减小。

(3) **热导率**: 材料的热导率主要由晶格热导率 κ_{lat} 和电子热导率 κ_{ele} 两部分组成。对处于本征激发态的半导体, 热导率还包括电子-空穴对形成的双极扩散热导率 κ_b 。晶体中, 原子在晶格点阵的结点附近振动并形成格波, 格波的能量量子即为声子。晶格热导率 κ_{lat} 与材料的定容热容 (C_V)、平均声速 (V)、声子在两次散射过程中的平均自由程 (l) 成正比, $\kappa_{lat} = (C_V V l)/3$ 。根据 Dulong-Petit 定律, 平均原子质量越大则材料的比热容越小, 所以一般由重原子组成的材料具有较低的晶格热导率。电子热导率与电导率满足 Wiedeman-Franz 定律: $\kappa_{ele} = L\sigma T$, 其中 L 是洛伦兹因子。当材料为半导体时, 洛伦兹常数与晶体中载流子的散射机构有关, 可以简单表示为式 (1-7)

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left(\gamma + \frac{5}{2} \right) \quad (1-7)$$

大多数材料处于简并和非简并之间, L 需采用较精确的计算得到。

1.3.1 载流子浓度优化

由式 (1-3) - 式 (1-6) 可知, 热电材料中的输运特性参数均为载流子浓度的函数, 所以热电优值很大程度上依赖于载流子浓度, 如图 1-9 所示。随着载流子浓度增大, 电导率 σ 升高, 但 Seebeck 系数降低, 热导率升高, 因此在某一载流子浓度范围, ZT 会出现一个极值, 这一浓度即为最佳载流子浓度。将 ZT 值对费米能级 ξ 求导, $d(ZT)/d\xi = 0$ 时得到 ZT 值最大时的费米能级范围。

$$\xi + 2 \left(\gamma + \frac{5}{2} \right) \beta \exp \xi = \gamma + \frac{1}{2} \quad (1-8)$$

可计算出 $-1.3 < \xi < 2$, 这一费米能级范围对应的载流子浓度约为 $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。因此优化载流子浓度是提高热电性能的一种有效方式。

Dehkordi 等人^[76]研究了 Pr 掺杂对多晶 SrTiO_3 输运特性的影响。理论计算

表明, 当载流子浓度为 $4.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 时样品的功率因子最高为 $2 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。实验结果证实, 当载流子浓度为 $2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 时样品的功率因子最高, 为 $1.8 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 与理论计算结果一致, 如图 1-10 所示。Guo 等人^[77]通过 Fe 和 Te 掺杂降低了 $\text{Mo}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_7$ 中的 p 型载流子浓度, 增加了其 Seebeck 系数同时降低其热导率, 当 $x=0.4$ 时载流子浓度达到最优, ZT 值为 $0.34@800\text{K}$ 。Zhang 等人^[78]采用 Gd 掺杂调控 CuGaTe_2 的载流子浓度提高其电导率, 降低了其热导率, 使其 ZT 值提高至 $0.75@737\text{K}$ 。

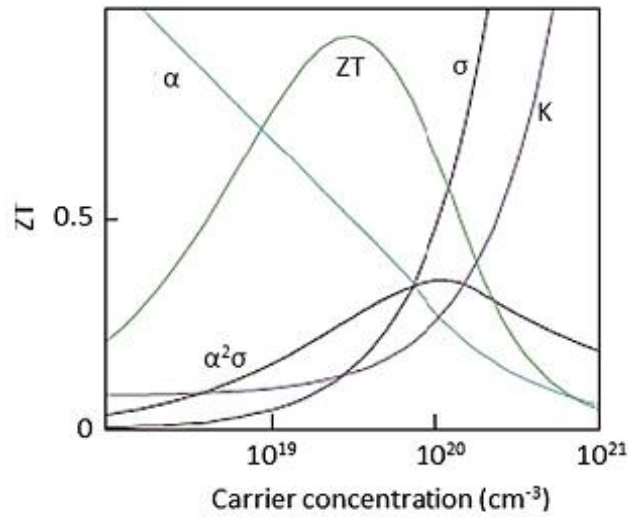


图 1-9 电导率、Seebeck 系数、热导率、功率因子和 ZT 值与载流子浓度的关系^[6]

Fig.1-9 Electric conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, power factor and ZT value as a function of carrier concentration^[6]

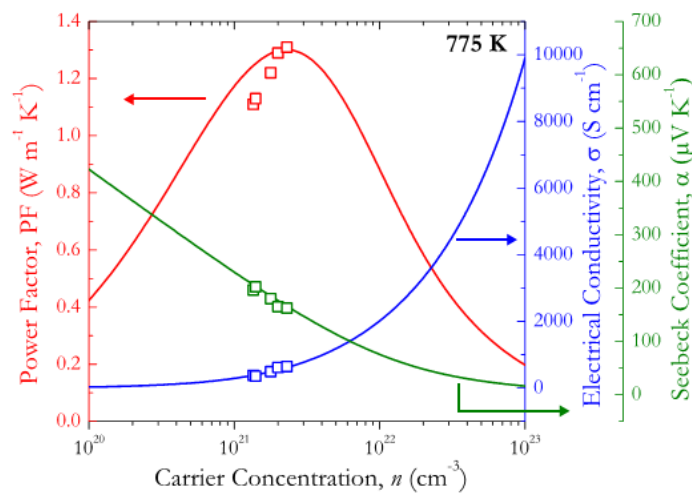


图 1-10 计算和实验所得电性能与载流子浓度的关系 (方块表示实验结果)^[76]

Fig.1-10 Electric properties as a function of carrier concentration by calculation and experiment^[76]

Du 等人^[79]在 p 型笼型化合物 $\text{Ba}_{8.0}\text{Ga}_{15.9}\text{Zn}_y\text{Sn}_{30.1}$ 单晶中通过调整 y 值控制载流子浓度。少量的 Zn 掺杂使样品中载流子的特点由“低载流子浓度，高载流子迁移率”变为“高载流子浓度，低载流子迁移率”。由于空穴载流子浓度增加，本征激发向高温移动，少子激发对 Seebeck 系数和热导率的负面影响得到抑制。Zhan 等人^[80]在 n 型热电材料 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中使用 Sn 替代 Bi，提高了材料的电导率，将 ZT 值提高了 4 倍，如图 1-11 所示。Kabir 等人^[81]使用 Bi 替代 CaMnO_3 中的 Ca，将载流子浓度由 $3.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 提高至 $1.9 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ，功率因子提高至 $4.67 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ， ZT 值提高至 $0.25@923\text{K}$ 。Li 等人^[82]在 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 中改变 Fe 和 Cu 的含量，载流子浓度在 $3.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ - $7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 的范围内变化，优化了功率因子和热电性能。同时，Fe 对 Cu 的取代还会散射声子降低晶格热导率，因而材料的热电性能提高了 50% 以上。最近，SnSe 和 SnS 因其无毒、价格低廉以及优异的热电性能引起了研究者的兴趣。Tan 等人^[83]采用 Ag 替代 Sn，使 SnS 的载流子浓度由 $1.37 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 提高至 $3.59 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (掺杂 Ag1%)，并发现 Ag 掺杂量为 0.5% 时样品的热电性能达到最优，功率因子由 $1 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 提高至 $3 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ， ZT 值由 873K 时的 0.16 提高至 923K 时的 0.6。

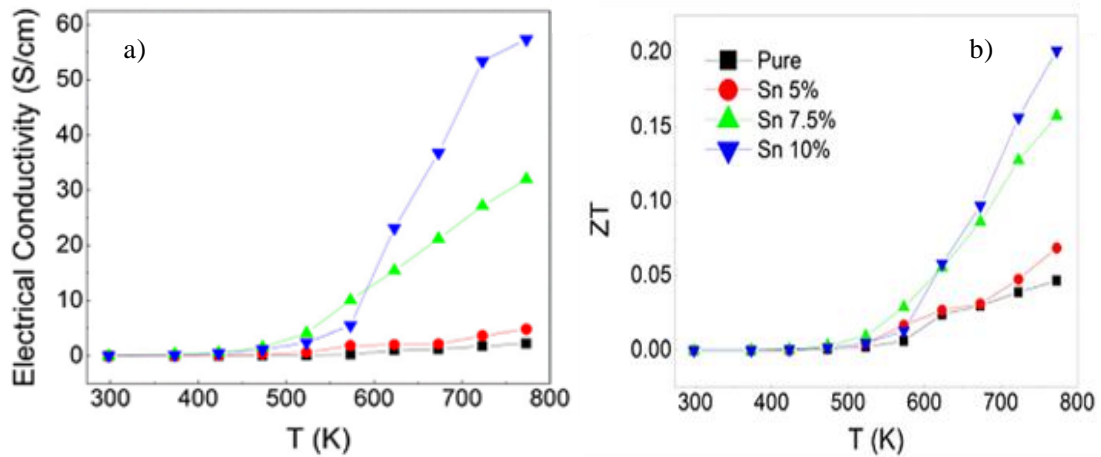


图 1-11 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_2\text{Se}$ 的热电性能与温度的关系^[80]

Fig.1-11 Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_2\text{Se}$ as a function of temperature^[80]

a) electrical conductivity, b) ZT value

1.3.2 能带结构调控

电导率与载流子浓度成正比，而 Seebeck 系数与载流子浓度成反比，因此提高载流子浓度可提高电导率，却使 Seebeck 系数降低。由于不同能带的色散关系和对称性的差异，能带结构不同的物质中载流子具有不同的有效质量。在

多能带参与运输的热电材料中,通过调整能带之间的能量差,实现不同能带载流子参与运输的比例,可以改变其有效质量,从而调整 Seebeck 系数^[84,85]。能带工程优化的方法包括能级共振、能量过滤等。

Mott 公式体现了 Seebeck 系数与载流子浓度和迁移率的关系:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left\{ \frac{d[\ln \sigma(E)]}{dE} \right\}_{E=E_F} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left\{ \frac{1}{n} \frac{d_n(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d_\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1-9)$$

从式 (1-9) 中可见,增强迁移率 μ 或载流子浓度 n 与能量 E 的依赖关系可以提高 Seebeck 系数。例如,产生能级共振、提高费米面附近态密度可导致有效质量增大和 Seebeck 系数提高。Heremans 等人^[86]报道了 Tl 掺杂能够引起 PbTe 中费米面附近态密度增大,费米能级附近能量积分因此增大,导致有效质量增大、Seebeck 系数提高,最终使 PbTe 的 ZT 值提高至 1.5,如图 1-12 所示。Wang 等人在 β -Zn₄Sb₃ 中掺杂 Pr 元素^[91],引起了态密度共振,使 β -Zn₄Sb₃ 的有效质量提高了两倍,Seebeck 系数提高了 40-50 μ V/K。此外,根据 PbTe 和 PbSe 的能带结构特点,Pei 等人^[18]通过合金化的方法调节了化合物中轻、重能带的相对位置。发现当轻、重能带对传输共同起作用时,电学性能大幅度提高。如图 1-13 所示,Banik 等人^[88]在 SnTe 中采用 2-10% 的 Mg 进行合金化,增大了 SnTe 的带隙宽度,调整了其能带结构,减小了 SnTe 化合物中轻空穴带和重空穴带的能量差异,从而增加了重空穴带对电学性能的贡献,导致 Seebeck 系数和功率因子显著增加。最终在 Mg 掺杂量为 9% 的样品中得到了最高 ZT 值为 0.94@860K。

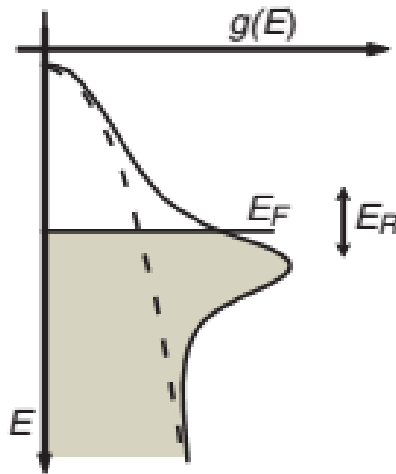


图 1-12 共振能级对电子态密度影响的示意图^[86]

Fig.1-12 Scheme of the effect of a resonant level on the electronic density of states (DOS) ^[86]

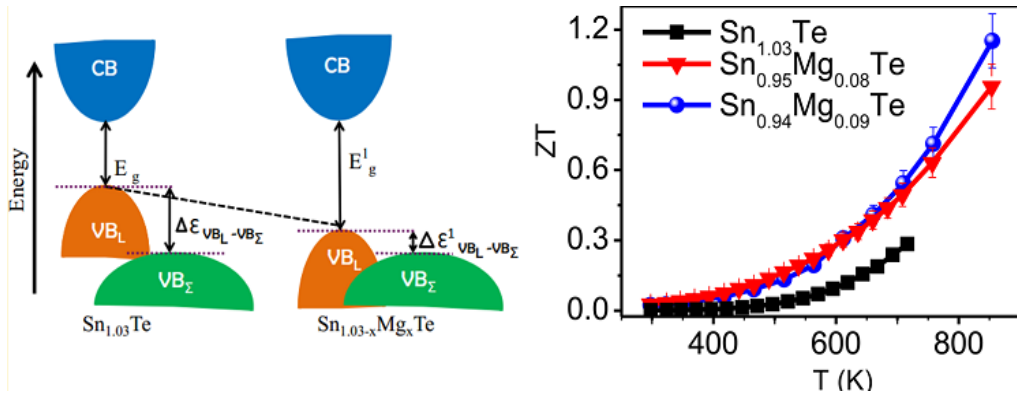

 图 1-13 Mg 掺杂 SnTe 能带结构示意图和 ZT 值与温度变化关系^[88]

 Fig.1-13 Band structure and ZT of Mg doped SnTe as a function of temperature^[88]

Tan 等人^[89]采用第一原理计算了 $PbCh(Ch=S、Se、Te)$ 中 Mn 掺杂对其能带结构和热电性能的影响, 如图 1-14 所示。Mn 掺杂会增大 PbTe 的带隙, 提高价带的简并度, 并得到实验验证。这种能带调整结果是由于 Te p 轨道和 Mn d 轨道的反键态引起的。在 PbTe-PbSe-PbS 系列材料中, Mn 掺杂使阴离子 p 轨道向低处移动, 导致能带类型由多价带型向共振态型转变。Zeier 等人^[90]研究了晶格常数对 Cu_2MGeSe_4 能带结构和热电性能的影响。在 Cu_2MGeSe_4 中由于晶体势场的影响, 价带中劈裂出了 G 4n 和 G 5n 两个能带, 当晶格常数比值 $c/2a$ 达到某一个临界值时这两个能带发生简并。晶体结构和成分对能带的简并有影响, 因此 $c/2a$ 值不同会导致发生价带简并时的能量不同。发生能带简并后态密度增加、有效质量增大, 功率因子和热电优值增加。

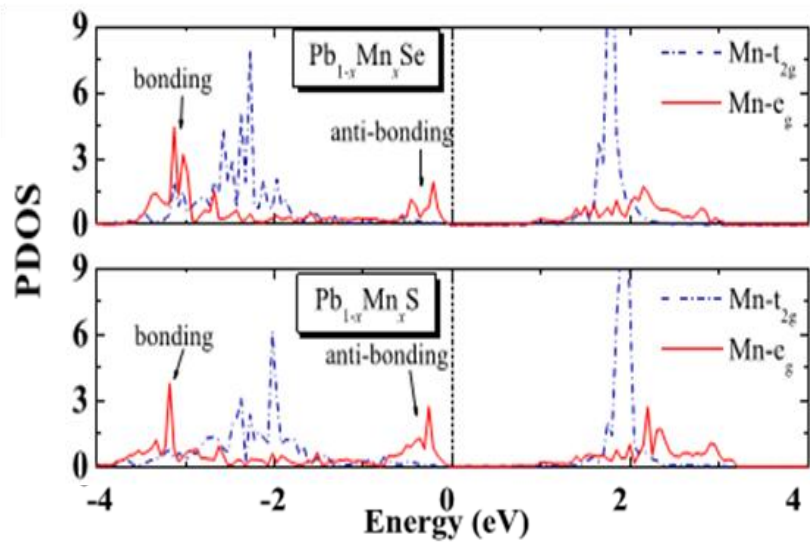

 图 1-14 $Pb_{1-x}Mn_xSe$ 和 $Pb_{1-x}Mn_xS$ 局部态密度示意图^[89]

 Fig.1-14 Partial DOS in $Pb_{1-x}Mn_xSe$ and $Pb_{1-x}Mn_xS$ ^[89]

除能够降低热导率外，低维化也能够改善热电材料的电学性能。当晶粒尺寸降低为纳米级时，由于量子限域效应，体系表现出尖锐、几乎不分散的能带结构，如图 1-15 所示。如果适当的调控晶粒尺寸，使这些能带处于费米面附近，材料费米能级附近的态密度会随着材料维度的降低而大幅增加，能够显著提高材料的 Seebeck 系数^[91]。在二维 PbTe 超晶格量子阱中研究者们首次证明，低维化可有效地改善热电性能；随后在 *p* 型 PbTe 中，理论和实验均证实当量子阱尺寸为 4nm 以下时， S^2n 比块体 PbTe 有显著体高，这里 n 是载流子浓度。此外，在具有 Si 量子阱的 Si/SiGe 合金中，也可以实现 S^2n 的显著提高。在具有层状结构交替排列的 Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ 超晶格中，声子的层间散射降低了热导率，而电导率未受到明显影响^[91]。

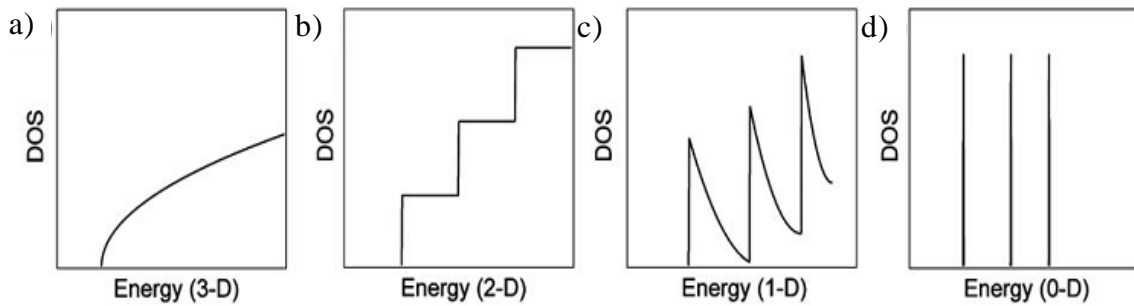


图 1-15 各维度材料态密度（DOS）与能量关系示意图^[91]

Fig.1-15 Scheme of the density of states (DOS) as a function of energy for materials with different dimension^[91]

a) bulk materials(3-D), b) quantum well(2-D), c) nanowire (1-D), d) quantum dot (0-D)

当样品中有纳米相存在时，在纳米相与基体材料的界面处存在能垒。低能量的载流子受到能垒的阻挡停止传输，而高能量的载流子则越过能垒继续传输，这个现象叫做能量过滤效应。Soni 等人^[92]在放电等离子体烧结板状纳米 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 中观察到了能量过滤效应。He 等人^[93]在 Bi₂Te₃ 纳米管和聚 3-己基噻吩 (P3HT) 纳米颗粒的界面之间发现了能垒过滤效应，使低能量的载流子被强烈的散射，Seebeck 系数得到了提高。Yang 等人^[94]研究了一种新型低成本、大批量合成哑铃形 PbTe-Ag₂Te 纳米线异质结结构。并通过热压烧结将这些纳米线异质结结构烧结成块体，烧结后 PbTe 均匀的分布于 Ag₂Te 基体中。由于少子（在这里为电子）被阻挡，功率因子得到了提高，最终在这种具有纳米异质结结构的块体样品中，*ZT* 值提高了 40%-55%。据此研究结果，多子（在这里为空穴）的能垒对材料的热电性能起到了决定作用，若能够降低空穴能垒的高度，将会进一步提高 *ZT* 值，如图 1-16 所示。

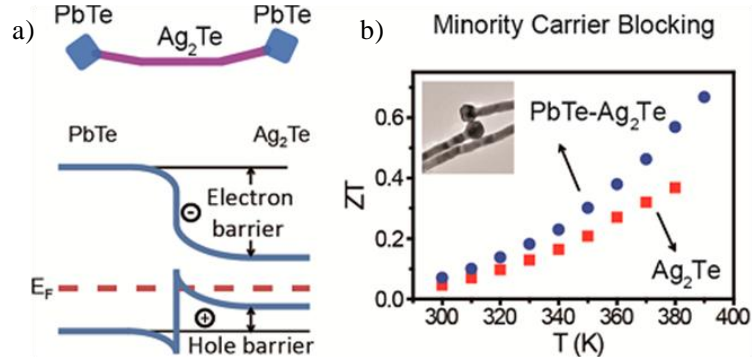


图 1-16 PbTe-Ag₂Te 纳米线异质节的能带结构示意图、TEM 形貌和 ZT 值与温度关系^[94]

Fig.1-16 Band structure, TEM image and ZT of PbTe-Ag₂Te nanowire^[94]

a) band structure, b) ZT as a function of temperature and TEM image of PbTe-Ag₂Te

1.3.3 点缺陷调控

在固溶体中,原子替代引起晶格常数变化,诱发晶格畸变,增强声子散射,降低点阵热导率,是一种改善热电性能的有效途径。目前在 $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ ^[95] 和 CePd_3 ^[96] 等材料中均采用固溶体的方法成功优化了材料的热电性能。固溶体中间成分的样品晶格畸变最严重,声子散射最强,热导率最低。 $\text{Han}^{[95]}$ 等人合成了 $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 1$) 固溶体,由于晶格畸变对声子散射加剧,固溶体的热导率降低,结合电导率的提高, $x=0.8$ 时 ZT 值被提高至 0.82,比 SnS 提高了 4 倍,如图 1-17 所示。在 $\text{CePd}_{3-x}\text{Pt}_x$ 固溶体中,由于 Pd (106.42amu) 和 Pt (195.08amu) 较大的质量差,掺杂的 Pt 原子起到了缺陷散射中心的作用,晶格热导率降低 50%,固溶体的 ZT 值在 300K 时提高了 30%^[96]。

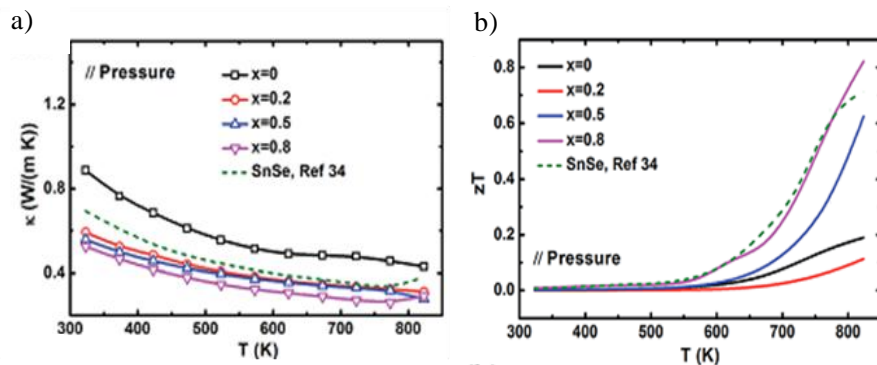


图 1-17 $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ 的热电性能与温度的关系^[95]

Fig.1-17 Thermoelectric properties of $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ as a function of temperature^[95]

a) thermal conductivity, b) ZT

但需要注意的是,在固溶体中,晶格畸变不仅散射声子,对载流子也有较强的散射作用,因此固溶体中载流子迁移率也可能会有显著的降低,当载流子

迁移率降低程度超过热导率降低程度时，固溶体的方法则无法提高材料的热电性能。在 n 型 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbSe})_x$ 固溶体中 ($0 \leq x \leq 1$)，载流子迁移率降低抵消了热导率降低而导致 ZT 值并没有提高^[97]。

1.3.4 织构化改性

在具有层状晶体结构的热电材料中，热和电的输运特性具有高度的各向异性，可通过构建织构提高载流子迁移率，改善热电性能。目前已报道的控制热电材料中织构的途径包括初始粉末的织构化、塑性变形诱发强织构以及非机械手段如磁场诱发择优取向等多种方法。

球磨合金化合成的 Bi_2Te_3 容易形成薄片形状，并且由于 c 轴方向容易解理，薄片的表面平行于(0001)晶面，在烧结致密化的过程中，材料在垂直于压力的方向上会产生沿着[0001]方向的织构^[98-102]。在这种具有强织构的 Bi_2Te_3 基热电材料中，垂直于 c 轴方向的热电性能可以与单晶媲美。具有失配层结构的钴酸盐氧化物在致密化过程中也可通过机械作用力使材料排列取向^[103-107]。在这些具有层状结构的钴酸盐化合物中，沿着 c 轴方向的电阻率大于 a - b 晶面的电阻率。例如，Mikami 等人采用热锻方法使多晶 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 沿 c 轴择优取向，使其功率因子比未取向的材料提高了 6-7 倍^[104]。Motohashi 等人通过等轴压缩，使 $[(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Ba}_2\text{O}_{4\pm w}]_{0.5}\text{CoO}_2$ 沿着 c 轴发生择优取向，功率因子提高了 4 倍^[106]。晶粒取向的程度由于变形量的不同而不同。据报道，在热锻 $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$ 中，位于材料芯部沿 c 轴的择优取向程度比材料表面弱^[107]。

由于晶体中的滑移系在外加剪切压力的作用下会旋转，可以通过塑性变形诱发织构^[108]。采用挤压等方法对 Bi_2Te_3 基合金进行处理后热电性能得到有效改善，甚至可与单晶媲美^[99,109-115]。挤压方法在控制织构同时可细化晶粒提高铸锭材料的断裂韧性。 Bi_2Te_3 基材料的挤压处理通常在足够高的温度下进行（通常为熔点的 0.7-0.9 倍），避免样品断裂并保证材料可以进行重结晶。这些挤压处理工艺包括面积减小热挤压（HARE）和等通道拐角挤压（ECAE），不同之处在于 HARE 过程中坯料经过单向通道，直径被减小，ECAE 过程中材料通过带有弯道的等直径通道，ECAE 的优点之一是在施加较大剪切应力的同时可以保持坯料初始面积不变^[116]。XRD 极图分析证明 Bi_2Te_3 材料的晶面平行于挤压方向择优取向^[99,109,110]。挤压 Bi_2Te_3 材料的织构化使其输运特性体现出各向异性。例如，经 ECAE 处理过的 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 在沿着挤压方向电阻率比垂直于挤压方向上降低了 66%^[114]。此外，在平行

和垂直于挤压方向上, 343K 时 ZT 值分别为 0.98 和 0.86。

使用非机械手段也能够在热电材料中构建具有晶体学取向的微观结构。利用磁化率的各向异性, 通过施加高强磁场诱导晶粒定向排列^[117]是一种外场手段构建结构的典型方法。这一技术已被用于钴酸盐化合物^[118-120]、 Bi_2Te_3 ^[121]、Al 掺杂 ZnO ^[122]和磁性硅化物^[123]等多种热电材料中构建结构。

1.3.5 低维化改性

声子会被不同相之间的晶界或随机取向的晶粒之间的晶界散射。基于这一常识, 研究者们合成了纳米结构材料, 大大增加了晶界密度, 增强了晶界对声子的散射从而降低了热导率, 提高了热电性能。目前制备纳米结构块体材料的技术大致分为两步: 第一步是通过化学反应或其它物理方法如机械合金化、高能球磨^[124]或熔体悬甩^[125]等制备小晶粒或非晶颗粒; 第二步是通过 SPS 等快速烧结方式, 避免晶粒明显长大, 将粉末烧结成型。

1981 年在多晶 SiGe 合金中首次实现了通过减小晶粒尺寸、增加晶界散射来降低热导率, 进而提高其 ZT 值。与单晶 SiGe 相比, 晶粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ 的多晶 SiGe 具有更高的 ZT 值^[126]。后来研究者们使用晶圆级制造技术制造了尺寸为 50nm 的 Si 纳米线, 与块体材料相比, 它的热导率可以降低 100 倍, 300K 时 ZT 可达到 0.6^[127]。在其它传统热电材料如 Bi_2Te_3 和方钴矿等材料中也能够通过细化晶粒改善热电性能。研究者将 p 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 块体材料在 Ar 气氛保护下高能球磨得到了晶粒尺寸约为 50nm 的粉体, 随后将粉末热压烧结成型, 制备出具有纳米晶结构的块体材料。结果显示, 晶格热导率比未经球磨样品降低了 50%, 373K 时 ZT 值达到 1.4^[128]。Sun 等人通过球磨法使 Bi_2Se_3 的晶粒尺寸由微米级减小至 80nm。由于晶界散射加剧, 样品的晶格热导率降低了 30-50%。细化晶粒后样品 ZT 值均被提高, 其中最高值为 $0.63@570\text{K}$ ^[129]。Toprak 等^[130]研究了晶粒尺寸为 1900nm 至 140nm 的多晶 CoSb_3 的热电性能, 结果表明, 晶格热导率随着晶粒尺寸减小而逐渐降低。在晶粒尺寸最小的材料中, 晶格热导率降低至 $1.5\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, 比单晶中降低了一个数量级。在内部晶粒尺寸为 150-250nm 的 CoSb_3 中, Dresselhaus 等人也报道了类似现象^[91]。

通过纳米晶方法提高热电性能的问题在于, 样品的电导率也会由于晶界对载流子的散射而降低。纳米材料的热导率显著降低, 但是电导率也有所降低, 所以 ZT 值提高有限。其中一个解决的方法是通过在前驱体相中原位析出共格纳米晶, 这样可以避免晶界对载流子的散射从而保持电导率不降低。例如, 从 InSb-Sb 共熔合金中提拉出的晶体, 在 InSb 基体中形成了厚度为 $4\mu\text{m}$ 的棒状 Sb, 随着 Sb 棒状结构尺寸的减小至纳米级, 热导率显著降低^[131]。但是由于

母相和析出相晶界是共格的，样品的电导率和 Seebeck 系数没有降低。Kim 等人^[132]在 $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 母相中嵌入 ErAs 纳米颗粒，所嵌入的纳米颗粒尺寸约为 5nm，纳米颗粒之间距离为 5-40nm 不等，对中、长波长的声子有强烈的散射。同时 $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ 中的点缺陷散射短波声子，显著降低热导率，提高了 ZT 值。

纳米结构热电材料缺点是在高温使用过程中晶粒容易长大，而导致热电性能下降，并且纳米粉体在生产过程中产率较低。若能够开发具有本征低热导率的热电材料，则可以摆脱对纳米技术的依赖，避免这些缺点。所以开发新型本征低热导率热电材料对于热电材料的研究具有重要意义。

1.4 铜硫族化合物热电材料的研究进展

1.4.1 铜硫族化合物的性能特点

铜的硫族化合物具有多样的晶体结构^[133,134]和广泛的用途。它们多具有较低的热导率，较高的 Seebeck 系数，具有高热电性能的潜质。因此随着研究者们对新型热电材料的探索，铜的硫族化合物备受关注。

室温下 $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($\text{X}=\text{S}$ 和 Se) 的热导率为 $1.4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[135]。900K 时， CuGaTe_2 的热导率为 $0.87\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ， ZT 值为 1.4^[136]。室温下 CuGaTe_2 的晶格热导率较大，为 $6.7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，远大于传统热电材料 Bi_2Te_3 ($\sim 1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 和 PbTe ($\sim 2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，但是随着温度升高，它的晶格热导率迅速降低，在 900K 时晶格热导率降低为 $0.7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，这一较低晶格热导率可能与其非简谐性质有关。Skoug 等人^[137]研究了 Cu_3SbSe_4 和 Cu_3SbSe_3 的晶格热导率，发现后者的晶格热导率异常低。他们推测，与 AgSbTe_2 类似， Cu_3SbSe_3 较低的晶格热导率主要是由于位于 Sb^{3+} 价带壳层两个未成键的电子引起的非简谐振振荡导致的。Fan^[138]等人合成了多相的 Cu_2SnSe_3 ，其主相是单斜相，此外还含有少量的立方 Cu_2SnSe_3 和四面体 Cu_2SnSe_3 。样品 700K 时热导率为 0.74， ZT 值为 0.33，其较低的热导率可能是由于单斜相和立方相共存所致。经过掺杂和纳米化后，铜硫族化合物的热电性能有望进一步提高。在 $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x=0\sim 4$) 固溶体中^[139]，固溶体中间成分的热导率由 $3.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降为 $2.25\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，降低了约 42%。经过理论计算，34% 的热导率降低是由于质量波动引起的，8% 的热导率降低是由于晶格结构不同而产生的应力引起的。高温下，该固溶体的热导率降低至 $0.75\sim 1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。在 Cu_3SbSe_4 - Cu_3SbS_4 固溶体中，由 Se 和 S 引起的晶格畸变增加了声子散射，降低了晶格热导率^[140]。在此基础上研究者通过 Ge 对 Sb 的替代增加了载流子浓度和电导率，650K 时，晶格热导率约为 $0.6\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ， ZT 值为 0.89。Liu 等人^[141]

合成了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnCh}_4$ ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$) 并使用Cu替代Zn提高电导率, 使 ZT 值在860K时达到0.96。纳米结构 Cu_3SbSe_4 块体材料经Sn掺杂后, 热导率从 $0.95 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降低至 $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 700K时 ZT 值从0.62提高到1.05^[142]。

Fan等人^[143]使用水热法合成 $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ 纳米颗粒, 经热压烧结成型后所得样品在773K时热导率为 $0.77 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ZT 值为0.65。Li等人^[144]合成了 $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ 纳米颗粒, 将纳米颗粒冷压成型后测试, 样品的热导率约为 $0.4\text{--}0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ZT 值为0.2。Fan等人^[145]采用湿化学法合成了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 纳米颗粒, 成型后的块体材料在723K时热导率为 $0.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ZT 为0.44。Maria等人^[146]制备了纳米结构 $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, 其热导率为 $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 773K时 ZT 值为0.6。此外, 他们还在 $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeSe}_4$ 中析出了纳米相^[147], 使得在室温下晶格热导率降低了 $0.3\text{--}0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 在670K时最低晶格热导率只有 $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ZT 值为0.45。

在铜的硫族化合物中, BaCu_2Se_2 和 BiCuSeO 都具有较大的Seebeck系数和较低的热导率, 是两种具有开发潜力的新型热电材料。

1.4.2 BaCu_2Se_2 热电材料的结构与性能

在 BaCu_2Se_2 的研究方面, 目前已有一些研究小组报道了 BaCu_2Ch_2 ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$ 和 Te) 的晶体结构以及输运特性^[148-150]。对于 $\text{Ch}=\text{S}$ 和 Se , 存在正交 BaCu_2S_2 型和四方 ThCr_2Si_2 型两种稳定的晶体结构, 而对于 BaCu_2Te_2 只有正交 BaCu_2S_2 结构是稳定存在的^[151,152]。室温下, $\beta\text{-BaCu}_2\text{S}_2$ 和 $\alpha\text{-BaCu}_2\text{Se}_2$ 的电导率均较低, 分别为 49 Scm^{-1} ^[149]和 5.5 Scm^{-1} ^[150], BaCu_2Te_2 的电导率为 125 Scm^{-1} 。在 $\beta\text{-BaCu}_2\text{S}_2$ 中进行K掺杂可将其电导率提高一个数量级。 BaCu_2Ch_2 ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$ 和 Te) 具有较高的Seebeck系数, 从S到Te分别为 $216 \mu\text{VK}^{-1}$ 、 $390 \mu\text{VK}^{-1}$ 和 $127 \mu\text{VK}^{-1}$; 并且同其它的铜硫族化合物一样, 它们具有较低的热导率, 室温下分别为 $0.86 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[149]、 $1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[150]。

由于具有较大的Seebeck系数和较低的热导率, BaCu_2Ch_2 是一种具有潜力的热电材料。Kurosaki等人^[153]研究了K掺杂 $\beta\text{-BaCu}_2\text{S}_2$ 的热电性能, 发现K掺杂可提高 $\beta\text{-BaCu}_2\text{S}_2$ 的电导率, 在820K时材料的 ZT 值为0.28。但是目前掺杂改善 BaCu_2Se_2 热电性能的工作未见报道。

1.4.3 BiCuSeO 热电材料的掺杂改性

BiCuSeO 是 LnCuChO ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Bi}, \text{Mo}, \text{Ce}$, $\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 层状氧化物中的一种, 于1993年首次由Kholodkovskaya^[154]等人报道, 当时被作为一种具有层状结构的超导体来研究。随后, 研究者们通过固相反应^[155-159]、水热法

^[160]、熔盐法^[161]和脉冲激光沉积^[162-163]等方法合成了 BiCuSeO 的粉末、多晶块体材料和薄膜，并研究了它的晶体结构、输运特性和光学特性。

BiCuSeO的晶体结构为四方结构，其晶体由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层交叠堆垛而成。BiCuSeO的带隙为0.8eV，属于宽带隙半导体。由于本征Cu空位会引入空穴载流子，所以BiCuSeO是一种p型半导体，具有正的Seebeck系数，并且它的Seebeck 系数较大，室温下约为400 $\mu\text{V/K}$ 。此外BiCuSeO具有很低的本征热导率，室温下约为0.8 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。这两点都使它具有作热电材料的潜力，但是BiCuSeO的电导率低，为 0.025-3 Scm^{-1} ，较低的电导率导致BiCuSeO的ZT值较低，所以改善电性能是提高其ZT值的有效途径。未掺杂BiCuSeO的空穴浓度约为 10^{18}cm^{-3} ，由于层状结构和较大的有效质量导致，载流子迁移率较低，约为 $4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。在BiCuSeO中，由 $\mu-T^{2/3}$ 关系可知，层状结构的散射是其主要散射机制。所以，沿着层状方向的载流子迁移率比沿着c轴方向的载流子迁移率大。结合以上特点，可以通过掺杂提高载流子浓度和构建织构提高迁移率来改善BiCuSeO的电性能，提高ZT值。

2010年,Zhao 等人^[164]首次报道了 BiCuSeO 的热电性能,BiCuSeO 在 873K 的 ZT 值为 0.4, 通过 Sr 掺杂可提高 BiCuSeO 的载流子浓度和电导率使其 ZT 值提高至 0.9。随后，研究者们通过制造 Cu 空位或在 Bi 位置掺杂碱土金属 Mg 或 Ca 元素提高 BiCuSeO 的载流子浓度，提高了其 ZT 值。Liu 等人^[165]采用在 BiCuSeO 的 Cu 位置制造空位的方法提高电导率，将 ZT 值提高为 923K 时 0.81。Mg 掺杂能够使 BiCuSeO 的电导率提高至 50 Scm^{-1} ，ZT 值提高至 923K 时 0.7。Ca 掺杂也能有效的提高载流子浓度，从而提高 BiCuSeO 的电导率和 ZT 值^[166]。

通过 Se 位置 Te 掺杂、Cu 位置 Ag 掺杂改变能带结构也能够提高 BiCuSeO 的热电优值。Se 位置 Te 掺杂 6% 后 BiCuSeO 的禁带宽度由 0.8eV 降低至 0.65eV，禁带宽度的变窄使少子能够发生跃迁导致样品的电导率提高，ZT 值增大至 0.71，如图 1-18 所示^[167]。在 Se 位置掺杂 Te 的基础上，在 Bi 位置 Sr 掺杂则能够更大幅度的提高 BiCuSeO 的电导率，但由于 Seebeck 系数降低严重，在大量 Te 掺杂的情况下进行 Sr 掺杂不能有效提高 BiCuSeO 的热电性能^[168]。在 Cu 位置 Ag 掺杂后由于禁带宽度变窄，BiCuSeO 的电导率可被提高两个数量级，因而电性能得到了有效改善^[169]。但是这些改进方法均未能使 BiCuSeO 的 ZT 值达到 1，因此需要进一步改善其热电性能。

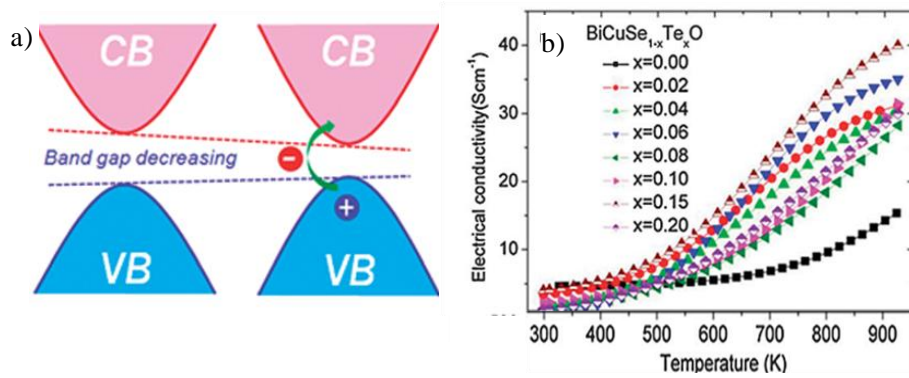

 图 1-18 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ 禁带宽度变化示意图和电导率与温度的关系^[167]

 Fig.1-18 Scheme of band gap and electrical conductivity as function of temperature for $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}$ ^[167]

a) scheme of band gap change, b) electrical conductivity as function of temperature

1.5 主要研究内容

BaCu_2Se_2 和 BiCuSeO 均具有低的本征热导率和较高的 Seebeck 系数，根据 $ZT=S^2\sigma/\kappa$ ，这两个特性有望使该材料具有较高的 ZT 值。但 BaCu_2Se_2 和 BiCuSeO 的电导率较低，导致其 ZT 值较低。针对 BaCu_2Se_2 和 BiCuSeO 电导率低的问题，本文采用掺杂的方法提高了 BaCu_2Se_2 的载流子浓度和载流子迁移率；采用掺杂和织构化方法分别提高了 BiCuSeO 的载流子浓度和载流子迁移率，提高了电导率，改善了热电性能。主要研究内容如下：

(1) 采用固相反应法结合放电等离子体烧结制备 Na 掺杂和 Ag 掺杂的 BaCu_2Se_2 热电材料。研究 Na 掺杂和 Ag 掺杂对 BaCu_2Se_2 的晶体结构、禁带宽度、输运特性和热电性能的影响规律和机制，并考察 BaCu_2Se_2 作为热电材料的稳定性。

(2) 采用固相反应法结合放电等离子体烧结制备 Ba 掺杂 BiCuSeO ，研究 Ba 掺杂量对 BiCuSeO 的晶体结构、输运特性和热电性能的影响规律及机制，并考察其热电性能的稳定性。

(3) 在 Ba 重掺杂提高 BiCuSeO 热电性能的基础上，采用热锻诱发织构，研究织构演化规律及其对热电输运特性的影响规律，揭示织构化影响热电性能的物理本质。

(4) 采用固相反应法结合放电等离子体烧结制备 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ ，研究不同 S 含量对 BiCuSeO 的晶体结构、能带结构以及热、电输运特性的影响规律及机制。

第 2 章 试验材料及方法

2.1 试验材料

试验所用材料如表 2-1 所示。

表 2-1 试验所用材料
Table 2-1 Materials used for experiment

试剂名称	化学式	纯度	生产厂家
钡	Ba	99.9%	Alfa Aesar
钠	Na	99.9%	Alfa Aesar
银	Ag	99.99%	Alfa Aesar
氧化铋	Bi_2O_3	99.99%	Alfa Aesar
铋	Bi	99.9%	Alfa Aesar
铜	Cu	99.9%	Alfa Aesar
硒	Se	99.999%	Alfa Aesar
硫化铋	Bi_2S_3	99.9%	Alfa Aesar
硫化亚铜	Cu_2S	99.9%	Alfa Aesar
氧化钡	BaO	99.95%	Alfa Aesar

所有样品均由固相反应法合成，经过放电等离子体烧结（SPS）或热压烧结（HP）成型。

采用固相反应法制备 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 和 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 粉体，利用 SPS 将其烧结成型。实验所用 BaSe 和 Na_2Se 均为自制。在制备过程中为防止 Ba 或 Na 与石英壁发生反应，均在石英管内壁做涂碳处理。BaSe 的制备方法如下：将 Ba 小块和 Se 粉末封在涂碳膜的真空石英管中，在 873K 烧结 24h 得到 BaSe，经 XRD 检测所得 BaSe 为纯相，如图 2-1 所示。 Na_2Se 的制备方法如下：将 Na 和 Se 封在涂碳膜的真空石英管中，缓慢加热到 1123K，保温 4h 后随炉冷却到室温。将化学计量比的 BaSe、Cu、Se 和 Na_2Se 或 Ag 粉末在研钵中混合均匀，冷压成块。封入涂碳膜的真空石英管中，在马弗炉中 958K 烧结 48h。所得 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 和 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 研磨成粉末后，通过 SPS 在 723K、100MPa、氩气保护下烧结 10min，得到 $\phi 10 \times 4\text{mm}$ 的圆片。

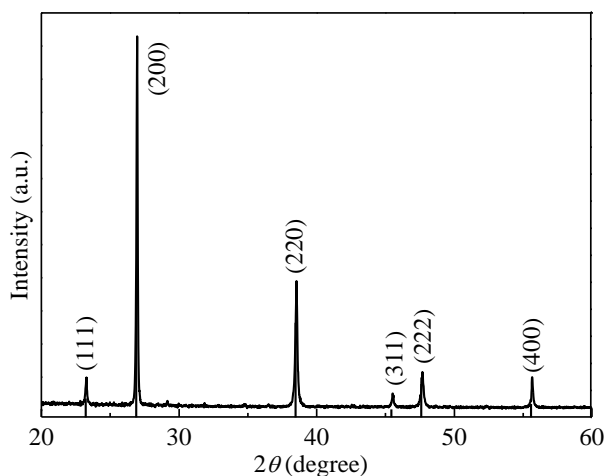


图 2-1 BaSe 的 XRD 图

Fig.2-1 XRD pattern of BaSe

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 样品采用两步固相反应法合成，然后使用热压烧结成型。称量化学计量比的 Bi、 Bi_2O_3 、Cu、Se、BaO 粉末，在研钵中研磨混合均匀，冷压成 $\phi 12\text{mm}$ 的圆柱，封入真空石英管，在马弗炉中 573K 烧结 12h；所得块体研磨成粉末，并再次冷压成块体、封入真空石英管，在马弗炉中 973K 烧结 24h。冷却后将产物球磨成粉末，球磨工艺为：球料比 10: 1，在手套箱氩气保护中装罐，球磨机转速 400r/min，每球磨 30min 后停歇 5min 使球磨罐冷却，累计球磨时间 8h。所得粉末在真空中用放电等离子烧结（SPS）成 $\phi 20 \times 8\text{mm}$ 的圆片，烧结工艺为：973K 烧结 6min，压强为 60MPa。本实验中 SPS 烧结使用模具均为高强石墨模具，样品与模具之间使用石墨纸隔离，便于烧结后样品脱模。

采用上述两步固相反应法制备 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 粉末。将制得的 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 粉末在 923K、60MPa 热压烧结成 $\phi 12\text{mm}$ 的致密圆柱。所得圆柱表面打磨干净后放到 $\phi 15\text{mm}$ 的模具中进行第一次热锻，在热压烧结炉中 973K、50MPa、真空条件下热锻成 $\phi 15\text{mm}$ 的圆柱；所得圆柱表面打磨干净后放到 $\phi 20\text{mm}$ 的模具中进行第二次热锻，在热压烧结炉中 973K、30MPa 热锻成 $\phi 20\text{mm}$ 的圆柱；将二次热锻所得圆柱表面打磨干净，再放到 $\phi 25\text{mm}$ 的模具中进行第三次热锻，在 973K、30MPa 热锻成 $\phi 25\text{mm}$ 的圆柱。

$\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 样品采用两步固相反应法合成，并用 SPS 烧结成型。称量化学计量比的 Bi、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、Cu、 Cu_2S 、S、Se 粉末，在研钵中研磨混合均匀，冷压成块体，封入真空石英管中，在马弗炉中 623K 烧结 15h，随炉冷却到室温后将第一步产物研磨成粉末，并再次在手套箱中冷压成块体，封入真空石英管，在马弗炉中 873K 烧结 168h。由于 S 元素容易挥发，升温速率控制在

50K/h, 从而保证原材料及时反应, 减缓 S 的挥发。所得块体研磨成粉末, 在氩气保护下用 SPS 烧结成 $\phi 15 \times 4 \text{mm}$ 的致密圆片, 烧结工艺为 773K 烧结 10min, 压强为 100MPa。

2.2 结构表征

采用 Panalytical 公司的 X'Pert 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, 使用 Cu-K α 辐射源, 波长为 1.5406Å, 步长为 0.02°, 扫描范围 $2\theta=20-70^\circ$ 或 $20-90^\circ$, 扫描时间为 1h。测试高温 XRD 谱时, 将样品放在 Anton Paar TTK 样品室中, 使用 Bruker D8 Advance 衍射仪, 在氩气保护下进行测试。使用 FULLPROF 对所得 XRD 谱精修计算分析, 得到各样品晶格常数及化合物中的键长长度、键角角度等信息。

采用 Hitachi S-3400N VP-SEM 型场发射扫描电镜观察材料的微观形貌, 使用该电镜附带的 X 射线光谱 (EDS) 表征样品的元素分布。SEM 表征的样品经过切割、预磨后由颗粒直径为 50nm 的 Al_2O_3 抛光砂纸抛光制备。

采用 TESCAN MIRA 3 LMH 扫描电镜对样品做电子背散射衍射 (EBSD) 分析, 电压为 30KV。EBSD 样品采用传统方法经过切割、预磨和抛光制备。

采用日本电子 JEOL 2100F 型透射电镜表征材料的微观形貌, 电压为 200KV。透射电镜样品使用传统方法经过切割、磨薄、冲孔、抛光和 Ar 离子减薄制备。

2.3 基本物性表征

采用 Setaram Setsys Evo ETTLER TGA/SDTA851e 差热分析仪测试粉末及块体样品的 DSC 及 TG 曲线, 加热速率为 5Kmin^{-1} 。

采用 Varian Cary 5000 紫外可见光谱仪测试粉末样品的紫外可见近红外漫反射光谱。

采用阿基米德法测试样品密度。将样品表面打磨、抛光后, 在空气及去离子水中分别称重, 利用下式进行计算:

$$\rho = \frac{M_0}{M_1 - M_2} \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T) \quad (2-1)$$

M_0 为空气中测试所得样品的干重; M_1 为饱和样品在空气中的湿重; M_2 为饱和样品在水中的浮重; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ 为测试温度为 T 时的去离子水密度。

2.4 热电性能测试

采用日本 Ulvac-Riko 公司 ZEM-3 型 Seebeck 系数/电导率综合测试系统测

试样品的电导率和 Seebeck 系数，测试原理如图 2-2 所示。样品尺寸为 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}$ 的条形样品，测试过程中样品室内通入氦气保证样品不被氧化。测试时样品台一端加热使样品两端产生温差，通过两个热电偶探针 A 和 B 分别读取上下两接触点的温度差 ΔT ，同时结合这两支热电偶测出的电势差 V ，利用下式：

$$S = \frac{V(T_1, T_2)}{\Delta T} \quad (2-2)$$

可以得到 Seebeck 系数。实际测量过程中还需要扣除导线和热电偶的 Seebeck 系数，来得到样品的准确 Seebeck 系数。

电导率的测试原理如下：样品两端通过一电流，测出 A、B 之间的电压 U_1 ，同时测出标准电阻 R_0 两端的电压 U_2 ，则样品的电阻为

$$R = \frac{U_1}{U_2} R_0 \quad (2-3)$$

结合样品的尺寸和探针之间的距离，即可得到样品的电阻率。测试过程中还要采用正、反两次通电来消除由于热电效应产生的附加电压。电导率和 Seebeck 系数的测量误差 $\leq 5\%$ 。

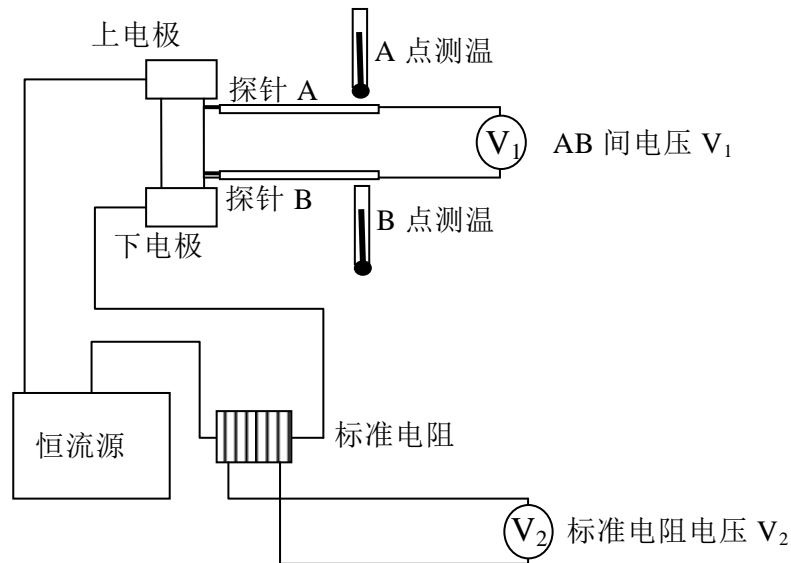


图 2-2 室温以上 Seebeck 系数及电导率测试原理示意图

Fig.2-2 Scheme for measurement of Seebeck coefficient and electrical conductivity above room temperature

采用自制测试系统测试 30K-300K 的电导率和 Seebeck 系数，测试原理如图 2-3 所示：

样品室部分抽真空并被冷却到 30K，样品底部接触制冷器，升温缓慢，顶

部无制冷器，升温速度较快，所以在样品两端的铜片之间产生温度差。通过热电偶（4）测试此温度差和由 Seebeck 效应产生的电势差，得到 Seebeck 系数。同时通过导线（3）测量样品电阻，通过样品横截面积和条形样品上导线之间的距离计算出电阻率。

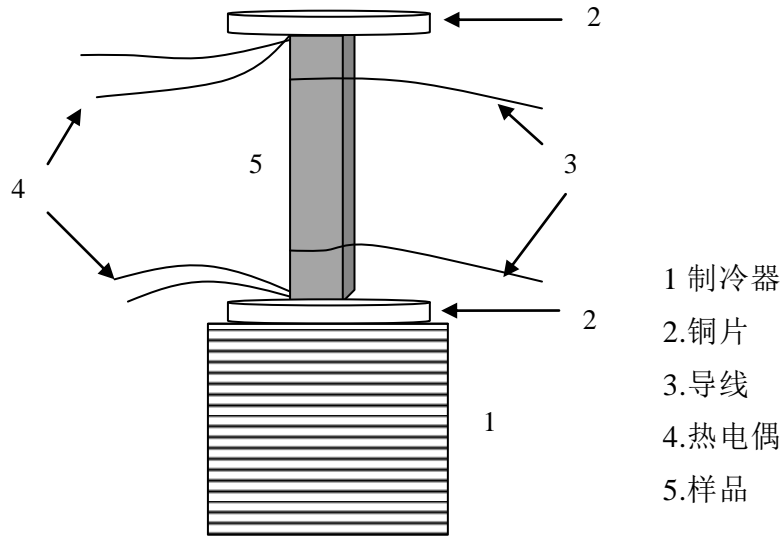


图 2-3 室温以下 Seebeck 系数及电导率测试原理示意图

Fig.2-3 Scheme for measurement of Seebeck coefficient and electrical conductivity below room temperature

采用美国 Quantum Design 公司 PPMS-9T 物理性能测试系统测试霍尔系数 R_H ，利用 R_H 和电导率，根据公式 $\mu_H = \sigma R_H$ 计算载流子迁移率。磁场为 2T，测试所用样品为厚度为 0.5-1mm 的方形薄片。测试原理：如图 2-4 所示，半导体中通过电流 I_x ，如果施加一个垂直于电场方向的磁场，磁场强度为 B_z ，载流子在运动过程中受到洛伦兹力的作用，将沿着 y 方向运动，在 y 方向上形成一个电场 E_y 。当载流子受电场 E_y 的库仑力作用与受磁场洛伦兹力作用相等时，材料内部载流子受力达到了平衡。此时 $E_y q = q v B_z$ ， $E_y = v B_z$ 其中 q 为载流子带电量， v 为载流子运动速度。电流密度 $J = n q v$ ，其中 n 为载流子密度。所以

$$E_y = \frac{J B_z}{n q} \quad (2-4)$$

其中 $1/nq = R_H$ ，叫做 Hall 系数，单位为 m^3/C 。

通过 Hall 电压 V_H 可算出 Hall 系数 R_H 。样品的长度、宽度和厚度分别为 l ， b 和 d ，则 $E_y = V_H/b$ ， $J_x = I_x/bd$ 。

$$R_H = \frac{d V_H}{I_x B_z} \quad (2-5)$$

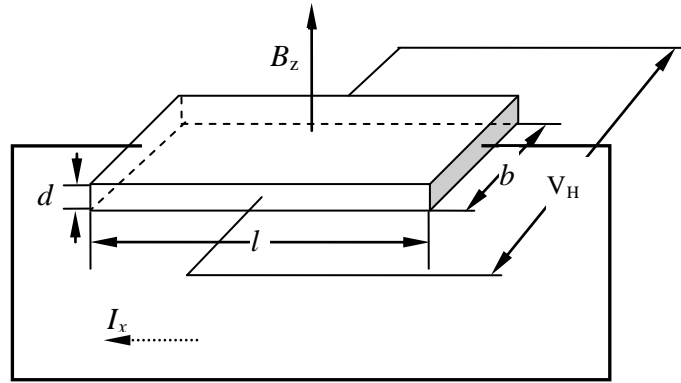


图 2-4 Hall 效应测试原理示意图

Fig.2-4 Scheme for measurement of Hall effect

使用 NETZSCH 公司 LFA427 激光热导仪测试样品的热扩散系数 D ，测试过程中样品由氩气气氛保护。热扩散系数测试原理如图 2-5 所示：在一定温度下，激光源发射的激光脉冲达到样品下表面后会将下表面加热，由于温度梯度的存在，热量会向样品上表面传导，直至平衡。此时激光热导仪中的红外探测器测量样品上表面中心位置的升温过程，上表面温度达到最高温度一半时所需时间为 $t_{1/2}$ ，则热扩散系数 D 与 $t_{1/2}$ 及样品厚度 d 存在以下关系：

$$D = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2-6)$$

可见测出 $t_{1/2}$ 就能算出样品的热扩散系数。

样品的比热容 C_p 采用标样比较法由激光热导仪测试得到。样品总热导率由关系式： $\kappa_{tot} = DC_p \rho$ 计算得到。其中 κ_{tot} 为总热导率， D 为热扩散系数， C_p 为比热容， ρ 为密度。

热导率测量误差为 8%，最终所得 ZT 值的误差为 15%。

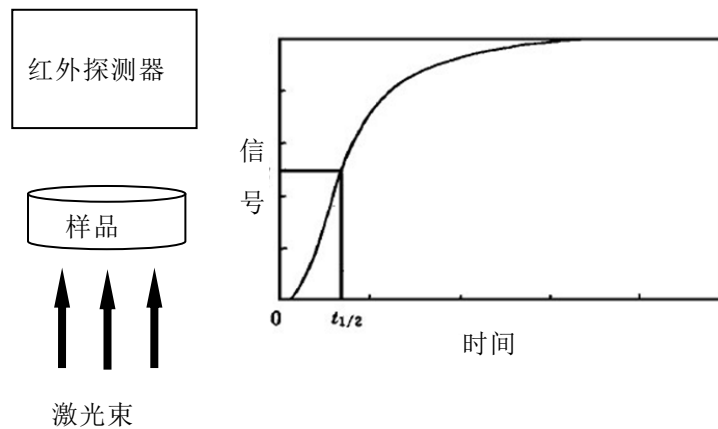


图 2-5 热扩散系数测试原理示意图

Fig.2-5 Scheme for measurement of thermal diffusivity

2.5 能带结构计算

使用 *ab initio* 代码 CRYSTAL09 计算能带结构。根据局域化原子高斯型基函数计算晶体轨道，与分子计算中所采用的原子轨道线性组合(LCAO)相似。使用密度泛函 (B3LYP) 方法解特征方程，杂化 B3LYP 函数使用 Becke's 交换和 Lee-Yang-Parr 相关函数计算，第一布里渊区中 K 点的数目是 75。分别采用 Hay-Wadt 大核赝势、Durand 和 Barthelat 有效核赝势构建 Se/Cu 和 Bi 的核电子模型。

第 3 章 BaCu_2Se_2 热电材料的掺杂改性

3.1 引言

BaCu_2Se_2 作为铜的硫族化合物，具有较低的热导率 ($1.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 和较高的 Seebeck 系数 (室温 $390\mu\text{VK}^{-1}$)^[150]，因此 BaCu_2Se_2 有望成为一种新型高性能热电材料。但是低电导率 (5.5Scm^{-1}) 导致 ZT 值较小。在 p 型热电材料中，通过受主掺杂提高载流子浓度或调整带隙改善电性能是提高热电性能的有效方法。因此本章针对 BaCu_2Se_2 电导率低的缺点，采用 Na 替代 Ba 引入空穴载流子提高载流子浓度，采用 Ag 替换 Cu 原子提高载流子迁移率，提高了 BaCu_2Se_2 的电导率，进而提高了 ZT 值。分别研究了 Na 替代 Ba，以及 Ag 替代 Cu 对 BaCu_2Se_2 的晶体结构、输运特性和热电性能的影响规律及机制。

3.2 BaCu_2Se_2 的 Na 掺杂改性

BaCu_2Se_2 具有 α 和 β 两种相^[148]，晶体结构分别如图 3-1 a) 和 b) 所示。 α 相 BaCu_2Se_2 属于正交晶系，其中 Cu-Se 网状结构构成了它的主要框架，这种 CuSe_4 之间互相共边共顶点连接成网状结构；Ba 原子位于 Cu-Se 网络结构的通道中。 β 相 BaCu_2Se_2 属于四方晶系，具有 $I4/mmm$ 点群；它具有由 Cu-Se 层和 Ba 层交替堆垛组成的层状结构。

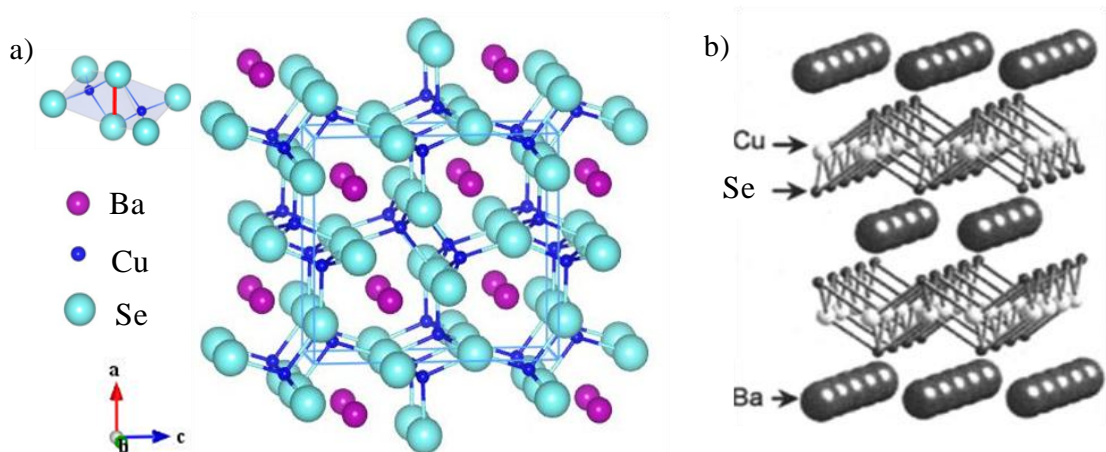


图 3-1 BaCu_2Se_2 的晶体结构
Fig.3-1 Crystal structure of BaCu_2Se_2
a) α phase, b) β phase^[149]

图 3-2 a)为 BaCu₂Se₂ 粉末的 XRD 图以及 Rietveld 精修图谱,通过固相反应法所合成的 BaCu₂Se₂ 为 α 相。实验测得的 XRD 图与精修所得 XRD 图吻合良好。未掺杂样品的晶格常数为 $a = 9.575 \text{ \AA}$ 、 $b = 4.202 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.755 \text{ \AA}$ 。图 3-2 b)为 SPS 后 BaCu₂Se₂ 块体材料垂直于压力方向的 XRD 图。BaCu₂Se₂ 的晶体结构为各向异性,而由图 3-2 b)可见,SPS 前后 XRD 衍射峰强度均一致,说明 SPS 后的 BaCu₂Se₂ 块体材料内无择优取向。

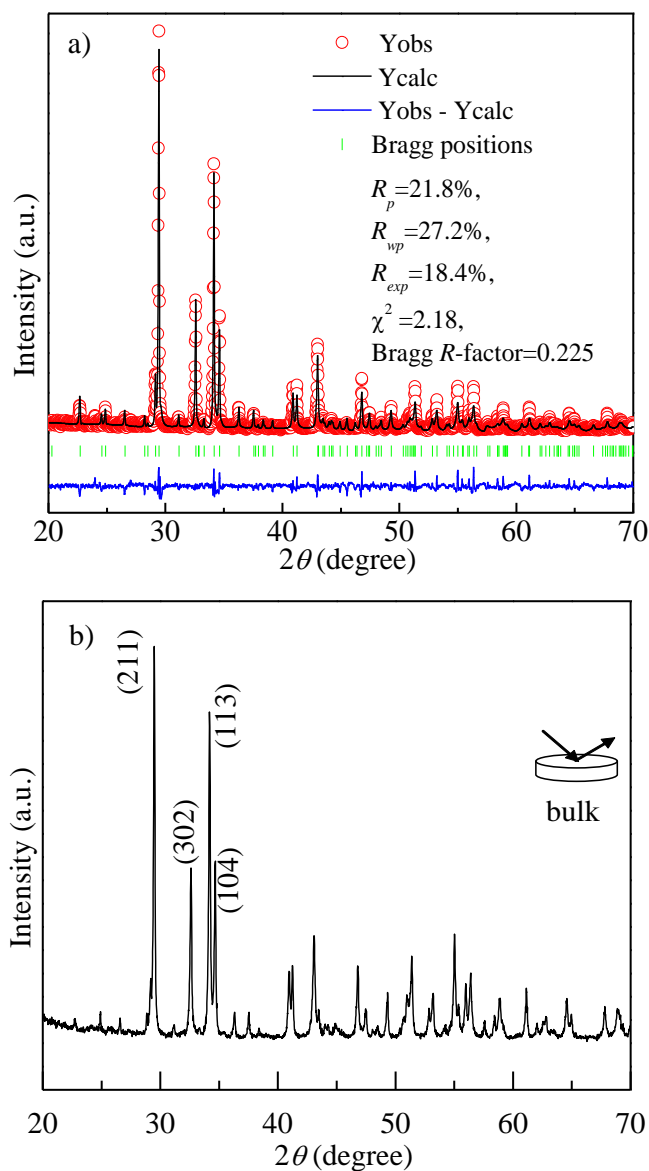


图 3-2 BaCu₂Se₂ 粉末的 XRD 图、Rietveld 精修图和 BaCu₂Se₂ 块体的 XRD 图
Fig.3-2 XRD pattern and Rietveld refinement pattern of BaCu₂Se₂ powder and XRD pattern of BaCu₂Se₂ bulk

a) XRD pattern and Rietveld refinement of BaCu₂Se₂ powder, b) XRD pattern of BaCu₂Se₂ bulk

图 3-3 a)为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075$ 和 0.1) 样品的 XRD 图。所有衍射峰均与 BaCu_2Se_2 的标准 PDF 卡片 (PDF#79-1647) 吻合, 没有出现第二相的衍射峰, 说明 Na 掺杂 BaCu_2Se_2 样品均为纯相。由此精修计算所得各样品的晶格常数如图 3-3 b)所示。可见, 晶格常数随着 Na 掺杂量的增加无显著变化。 Na^+ 离子的半径 (0.97\AA) 比 Ba^{2+} 离子的半径 (1.34\AA) 小 0.37\AA , 但是由于 Ba^{2+} 离子位于 Cu-Se 网络结构的通道中, 因而 Na 取代 Ba 对 BaCu_2Se_2 晶体的框架结构无影响, 所以元胞的晶格常数没有明显变化。这与 K 掺杂 $\beta\text{-BaCu}_2\text{S}_2$ 所得到的结果一致^[149]。

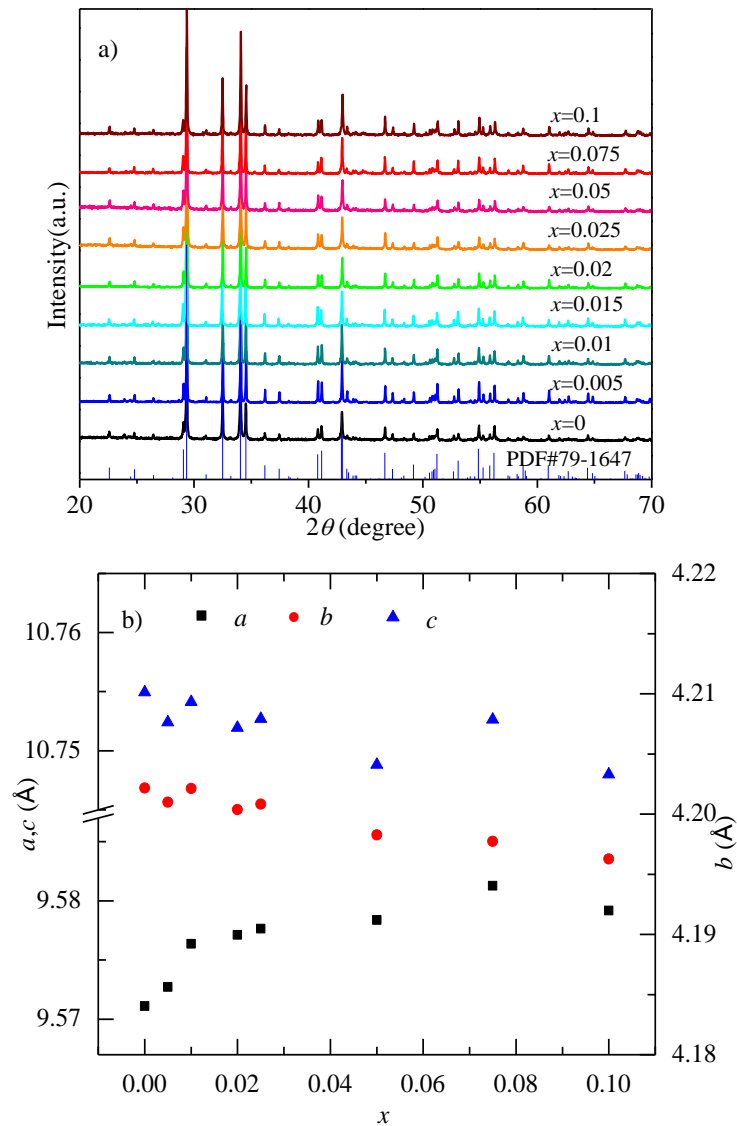


图 3-3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的 XRD 图和晶格常数

Fig.3-3 XRD patterns and lattice parameters of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$

a) XRD patterns, b) lattice parameters

图 3-4 为 $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的 SEM 形貌和各元素面分布图，从图中可看出，各组成元素 Ba、Cu、Se 和 Na 分布均匀，再次说明 Na 元素掺入到了 BaCu_2Se_2 中。

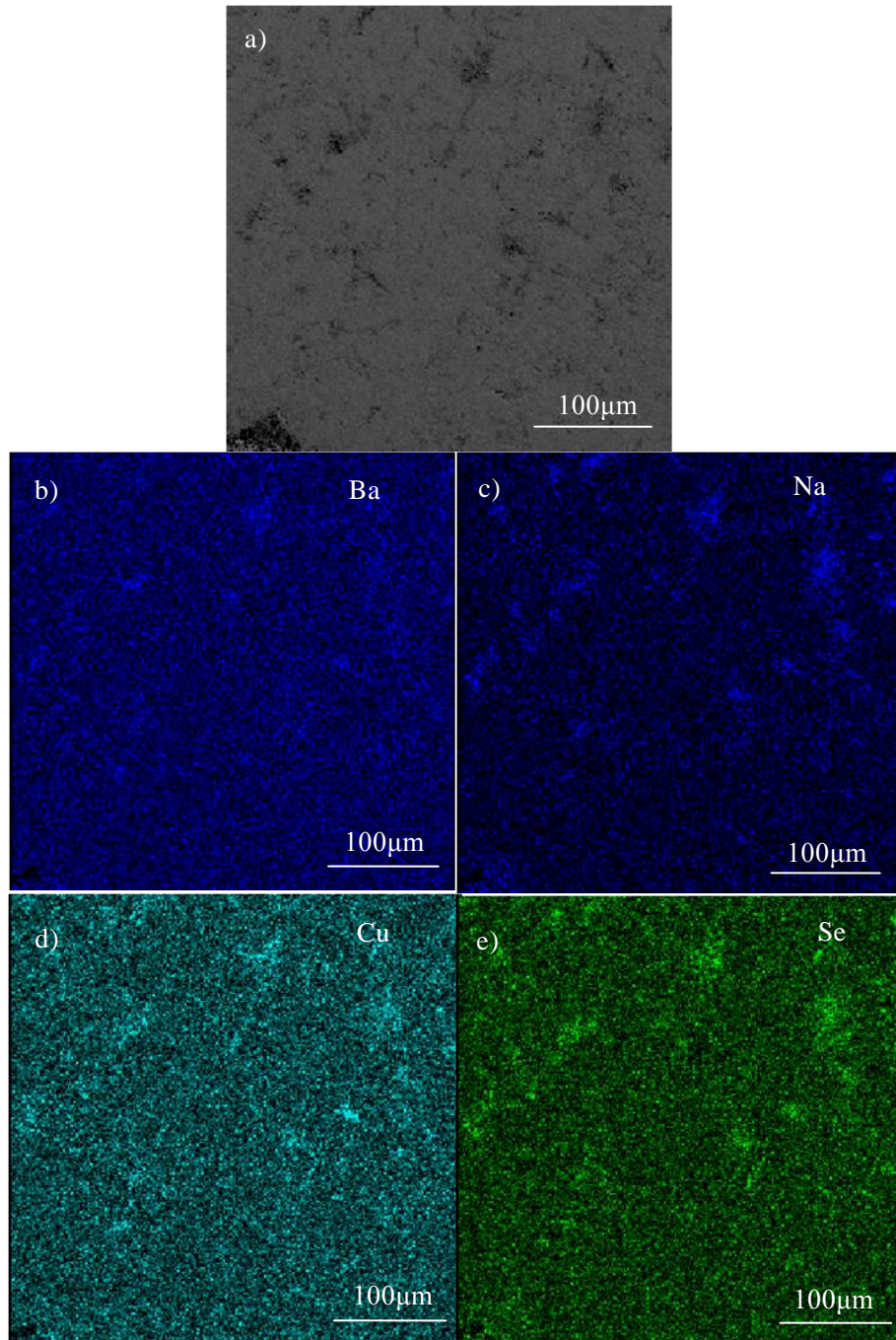


图 3-4 $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的 SEM 形貌和元素分布图
Fig.3-4 SEM image and elemental maps of $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$
a) SEM image, elemental maps of b) Ba, c) Na, d) Cu, e) Se

图 3-5 为 BaCu_2Se_2 和 $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的紫外-可见漫反射光谱，从图中可见， BaCu_2Se_2 的禁带宽度约为 1.8eV，与 McGuire 等人^[150]所测得的结果一致。 BaCu_2Se_2 和 $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 两个样品漫反射光谱的下降边对应着相同的横坐标能量值，说明 Na 取代 Ba 未改变 BaCu_2Se_2 的禁带宽度。在 BaCu_2Se_2 的能带结构中，价带顶和导带底主要是由 Se 4p 和 Cu 3d 轨道组成，Ba 的原子轨道对价带顶和导带底均无贡献，所以 Na 对 Ba 的替代不影响价带顶或导带底的能级组成，对禁带宽度无影响。

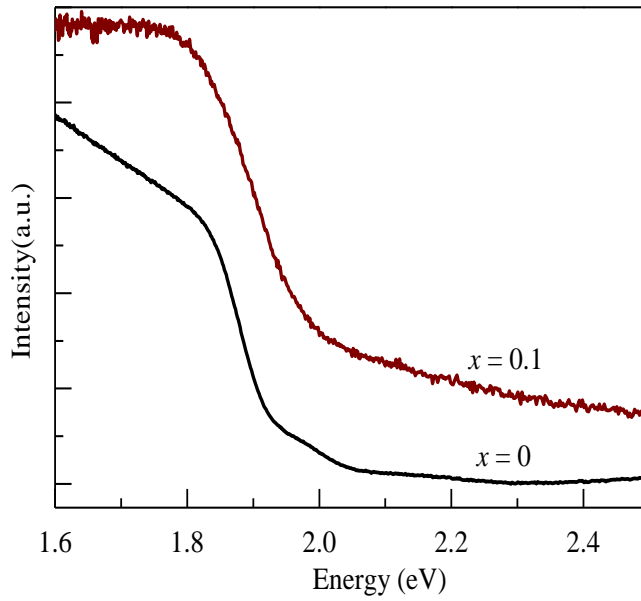


图 3-5 BaCu_2Se_2 和 $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的漫反射光谱
Fig.3-5 Diffuse reflectance spectrum of BaCu_2Se_2 and $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_2\text{Se}_2$

图3-6 a)和b)分别为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的载流子浓度和迁移率与Na掺杂量的关系。未掺杂 BaCu_2Se_2 的载流子浓度为 $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ， BaCu_2Se_2 属于一种宽禁带半导体，对于宽禁带半导体来说，这是比较高的载流子浓度。导致这一高载流子浓度的因素可能是由于 BaCu_2Se_2 中具有Cu空位，若每个晶胞包含 7.4×10^{-4} 个Cu空位，则足够使载流子达到这一浓度。由图3-6 a)可见，载流子浓度随着Na掺杂量的增加而提高，Na掺杂量 $x \geq 0.75$ 时，载流子浓度提高两个数量级达到 $2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。结合XRD为纯相、Na元素面扫描均匀分布，再次说明Na成功的掺杂到了 BaCu_2Se_2 晶体结构中。

为分析Na掺杂的效率，比较了理论载流子浓度和实际载流子浓度。理论载流子浓度的计算方式如下，采用简单的价电子数计算， BaCu_2Se_2 中每个 Na^+ 取代 Ba^{2+} 会引入一个空穴载流子：

$$[\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x]^{(2-x)+}[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{(2+x)-} = [\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x]^{(2-x)+}[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-} + xh^+ \quad (3-1)$$

单元晶胞体积 V 可由上文XRD精修计算出的晶格常数 a , b , c 算出。每个元胞包含2个BaCu₂Se₂，用2倍的Na掺杂量除以晶胞体积，就可以得到理论载流子浓度，结果如图3-6 a) 中曲线所示。测试所得到的载流子浓度比理论值低，例如对于Ba_{0.925}Na_{0.075}Cu₂Se₂样品，理论载流子浓度应为 $9.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，而实测载流子浓度为 $2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。理论和实测数值的差异可能是由于Na⁺离子的直径小于Ba²⁺离子直径，所以Na⁺离子中的核外电子难以和周围晶格的原子形成足够大的交叠，因而造成了它向Cu-Se网状结构中转移的电荷有限，掺杂效率有限，达不到理论计算值。

BaCu₂Se₂的载流子迁移率为 $11.5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，如图3-6 b)所示，与McGuire等人^[150]报道结果一致。并且Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂的载流子迁移率不因Na掺杂降低，而是基本保持为常数，室温下约为 $10\text{-}15 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。一方面，由于Na⁺取代Ba²⁺对Cu-Se网络结构无显著影响，没有造成晶格畸变和点缺陷，所以空穴载流子几乎没有受到点缺陷的散射，弛豫时间未缩短，迁移率未降低。另一方面，载流子浓度的提高会使载流子之间散射增强而影响迁移率，但Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂的载流子浓度增大两个数量级后，其迁移率仍未降低。图3-7为在50K-300K温度范围内，Ba_{0.98}Na_{0.02}Cu₂Se₂的载流子迁移率随温度的变化关系。由图可见，载流子迁移率随着温度的升高而降低，表现出简并半导体的特性。

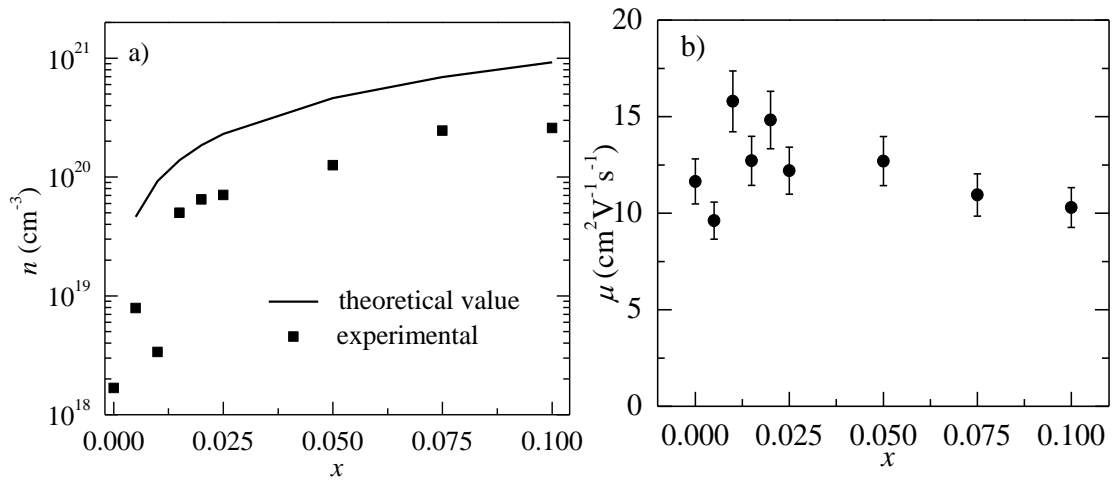


图3-6 Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂载流子浓度和迁移率与Na掺杂量的关系

Fig.3-6 Carrier concentration and mobility of Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ as a function of Na doping content

a) carrier concentration, b) carrier mobility

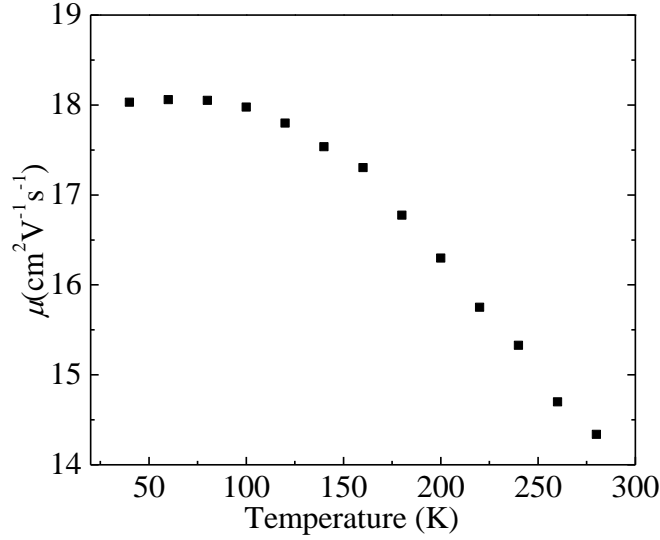

 图3-7 Ba_{0.98}Na_{0.02}Cu₂Se₂的载流子迁移率随温度变化关系

 Fig.3-7 Carrier mobility as a function of temperature for Ba_{0.98}Na_{0.02}Cu₂Se₂

图3-8为Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂的电输运特性随温度变化关系。如图3-8 a)和b)所示, 未掺杂的BaCu₂Se₂电导率较低, 在300K时为3.1S cm⁻¹, Na掺杂向BaCu₂Se₂中引入了大量的空穴载流子, 因此样品的电导率随着Na掺杂量的增加而升高, 当Na掺杂量为x=0.075时, 电导率达到最高, 为420S cm⁻¹, Na掺杂量继续增大时电导率达到饱和。当Na掺杂量x≤0.015时, 样品的电导率随着温度的升高而升高, 呈现出半导体的导电特性, 此时的载流子浓度n为10¹⁸-10¹⁹cm⁻³, 温度升高导致更多空穴被激发参与导电; 当Na掺杂量x>0.015时, 样品的电导率随着温度的升高而降低, 呈现出类金属的导电特性。

图3-8 c)和d)为Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂的Seebeck系数随温度变化关系曲线。所有样品的Seebeck系数均为正值, 说明BaCu₂Se₂的导电类型为p型, 与Hall效应测试结果一致。Seebeck系数随着温度的升高而增大, 20K时未掺杂BaCu₂Se₂的Seebeck系数为20μVK⁻¹, 室温时增大至349μVK⁻¹。随着Na掺杂量的增加, Seebeck系数减小, 室温时, Ba_{0.925}Na_{0.075}Cu₂Se₂ 和 Ba_{0.9}Na_{0.1}Cu₂Se₂的Seebeck系数减小至73μVK⁻¹。这是由于材料的Seebeck系数与载流子浓度成反比, Na掺杂增加BaCu₂Se₂载流子浓度的同时也减小了其Seebeck系数。

根据式 $PF=S^2\sigma$, Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂的功率因子随温度变化关系如图3-8 e)和f)所示。由图可见, 样品的功率因子随着温度的升高而提高, 其中BaCu₂Se₂的功率因子在20K为4.6×10⁻⁶μWcm⁻¹K⁻², 室温时提高至0.39μWcm⁻¹K⁻²。并且功率因子随着Na掺杂量的增加而提高, 当Na掺杂量增加至x=0.075时, 功率因子达到最

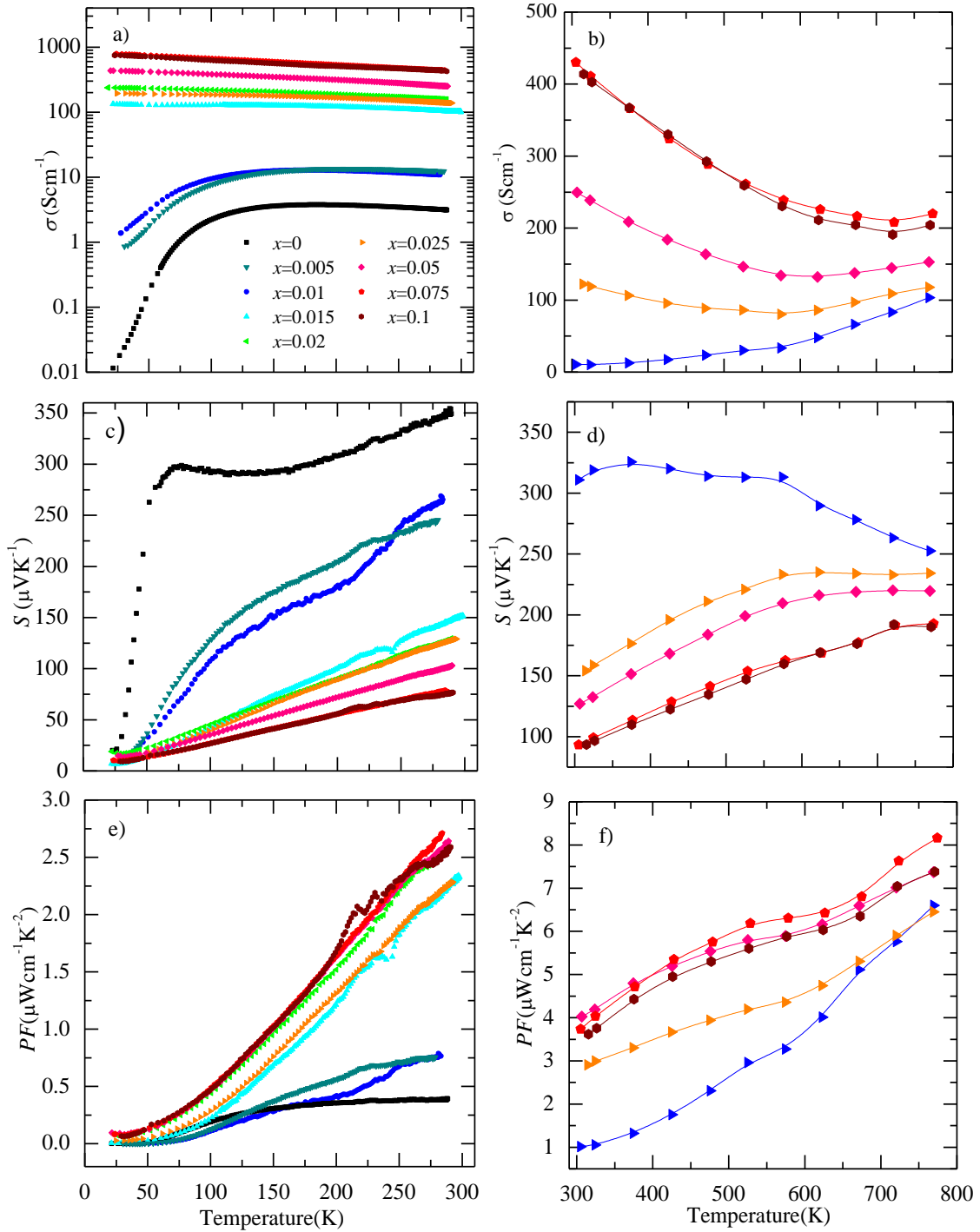

 图 3-8 Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的电学性能随温度变化关系曲线

 Fig 3-8 Electrical properties of Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ as a function of temperature

- a) electrical conductivity from 30K to 300K, b) electrical conductivity from 300K to 773K,
 c) Seebeck coefficient from 30K to 300K, d) Seebeck coefficient from 300K to 773K,
 e) power factor from 30K to 300K, f) power factor from 300K to 773K

高，在室温时和773K时分别为 $2.75\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 和 $8.2\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。在热电材料中，电导率与载流子浓度成正比而Seebeck系数与载流子浓度成反比，因此在进行性能改进时，这两个参数互相制约，难以同步提高。因此功率因子的提高与否取决于电导率升高程度和Seebeck减小程度的竞争作用；本文采用Na掺杂引入空穴载流子后， BaCu_2Se_2 的电导率呈数量级的升高，补偿了Seebeck系数的减小，因此有效地提高了功率因子。

图 3-9 为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的热输运特性随温度变化关系曲线。图 3-9 a) 为从室温至 400K 时 BaCu_2Se_2 样品的比热容随温度的变化关系。室温下实验所测得 C_p 为 $0.297\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，接近 Dulong-Petit 公式计算的结果 $0.295\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，比热容随着温度的升高而线性增大。一般情况下，在德拜温度 2 到 3 倍以上时，比热容不再随着温度而变化，而成为一个常数，所以为了保守计算 ZT 值，高于 400K 以上部分用已测得的数据的直线外延估算得到。图 3-9 b) 为样品的热扩散系数。由比热容和热扩散系数，根据式 $\kappa_{\text{tot}} = DC_p\rho$ 可计算出总热导率随着温度的变化关系曲线，如图 3-9 c) 所示。室温下， BaCu_2Se_2 的总热导率是 $\kappa_{\text{tot}} = 0.68\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。样品的总热导率随着 Na 掺杂含量的增多而增大，Na 掺杂 $x=0.1$ 时，总热导率在 300K 为 $1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。但样品总热导率随着温度的升高而减小，这符合晶体化合物的 umklapp 声子散射规律。

总热导率由电子热导率和晶格热导率共同组成，为考察电子热导率和晶格热导率对 BaCu_2Se_2 总热导率的贡献，用公式 (3-2) 计算电子热导率 κ_{ele} 随温度变化关系曲线。

$$\kappa_{\text{ele}} = L_0 \sigma T \quad (3-2)$$

其中 L 为洛伦兹因子，可根据式 (3-3) 计算得到。

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\left(\gamma + \frac{7}{2} \right) F_{n+\frac{5}{2}}(\eta)}{\left(\gamma + \frac{3}{2} \right) F_{n+\frac{1}{2}}(\eta)} - \left[\frac{\left(\gamma + \frac{5}{2} \right) F_{n+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(\gamma + \frac{3}{2} \right) F_{n+\frac{1}{2}}(\eta)} \right]^2 \right\} \quad (3-3)$$

其中 k_B 为波尔兹曼常数、 e 为电子带电量、 γ 为散射因子、 n 为简并度、 η 为简约费米能级、 $F(\eta)$ 为费米积分。在重掺杂半导体中，费米能级和费米积分随着温度升高而降低，洛伦兹因子也随之降低。为了计算洛伦兹因子，首先需要根据式 (3-4) 利用上文所测得的 Seebeck 系数计算出简约费米能级 η ：

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{(\gamma + 5/2) F_{\gamma+3/2}(\eta)}{(\gamma + 3/2) F_{\gamma+1/2}(\eta)} - \eta \right) \quad (3-4)$$

$F_n(\eta)$ 是 n 阶费米积分，可以由式（3-5）算出：

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{\chi^n}{1 + e^{\chi - \eta}} d\chi \quad (3-5)$$

$$\eta = \frac{E_f}{k_B T} \quad (3-6)$$

其中 E_f 是费米能级，声学声子散射是主要的载流子散射机制，因此取 $\gamma = -1/2$ ^[2]。由式（3-3）计算所得洛伦兹因子随温度变化关系如图3-9d)所示。

由图 3-9 e)可见，Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的电子热导率随着 Na 掺杂量的增加而增大。并且样品的电子热导率随着温度的升高而增大。为比较各样品的电子热导率随温度升高而增加的幅度，计算了 773K 与 300K 时 κ_{ele} 的差值 ($\Delta_{(773K-300K)}\kappa_{ele}$)，如图 3-9 e)插图所示。Na 掺杂量越低这一提高幅度越大，温度由 300K 升至 773K 过程中 Ba_{0.99}Na_{0.01}Cu₂Se₂ 的电子热导率增加了 0.12Wm⁻¹K⁻¹，而 Ba_{0.9}Na_{0.1}Cu₂Se₂ 的电子热导率仅增加 0.01Wm⁻¹K⁻¹，这是因为 Na 掺杂量较少的样品半导体特性更强，升温过程中产生的热激发载流子数量更多，这些热激发载流子均对电子热导率有贡献，这与电导率随温度变化结果一致。

从总热导率中扣除电子热导率得到晶格热导率，如图 3-9 f)所示。在 BaCu₂Se₂ 样品中，总热导率主要由晶格热导率贡献。室温下，Ba_{0.99}Na_{0.01}Cu₂Se₂ 的晶格热导率为 0.84Wm⁻¹K⁻¹，773K 时降低至 0.41Wm⁻¹K⁻¹，这一数值比声子玻璃电子晶体如方钴矿的晶格热导率 1.5Wm⁻¹K⁻¹^[58,59]低得多。Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的晶格热导率随着 Na 掺杂量的增加出现小幅度降低，其中 Ba_{0.925}Na_{0.075}Cu₂Se₂ 的晶格热导率最低，室温时为 0.76Wm⁻¹K⁻¹，773K 时降低至 0.38Wm⁻¹K⁻¹。一方面，结合晶格常数精修计算结果分析，Na 原子没有掺杂在 Cu-Se 框架结构上，没有造成显著的晶格畸变和缺陷，所以 Na 掺杂没有引起由晶格畸变造成的声子散射加剧；另一方面，由于 Na (23amu) 和 Ba (127amu) 原子质量的差异，Na 在 Ba 位置的掺杂会引起晶体中的质量起伏，这一情况会增加声子散射，降低晶格热导率。晶格热导率与 T^{-1} 呈线性关系，如图 3-9 f)插图所示，说明在 BaCu₂Se₂ 热电材料中 umklapp 过程对声子散射起主导作用，即晶格散射是主要散射机制。本实验所测得样品的晶格热导率数值上差别并不大，再次证明所得数据具有可重复性和可靠性。

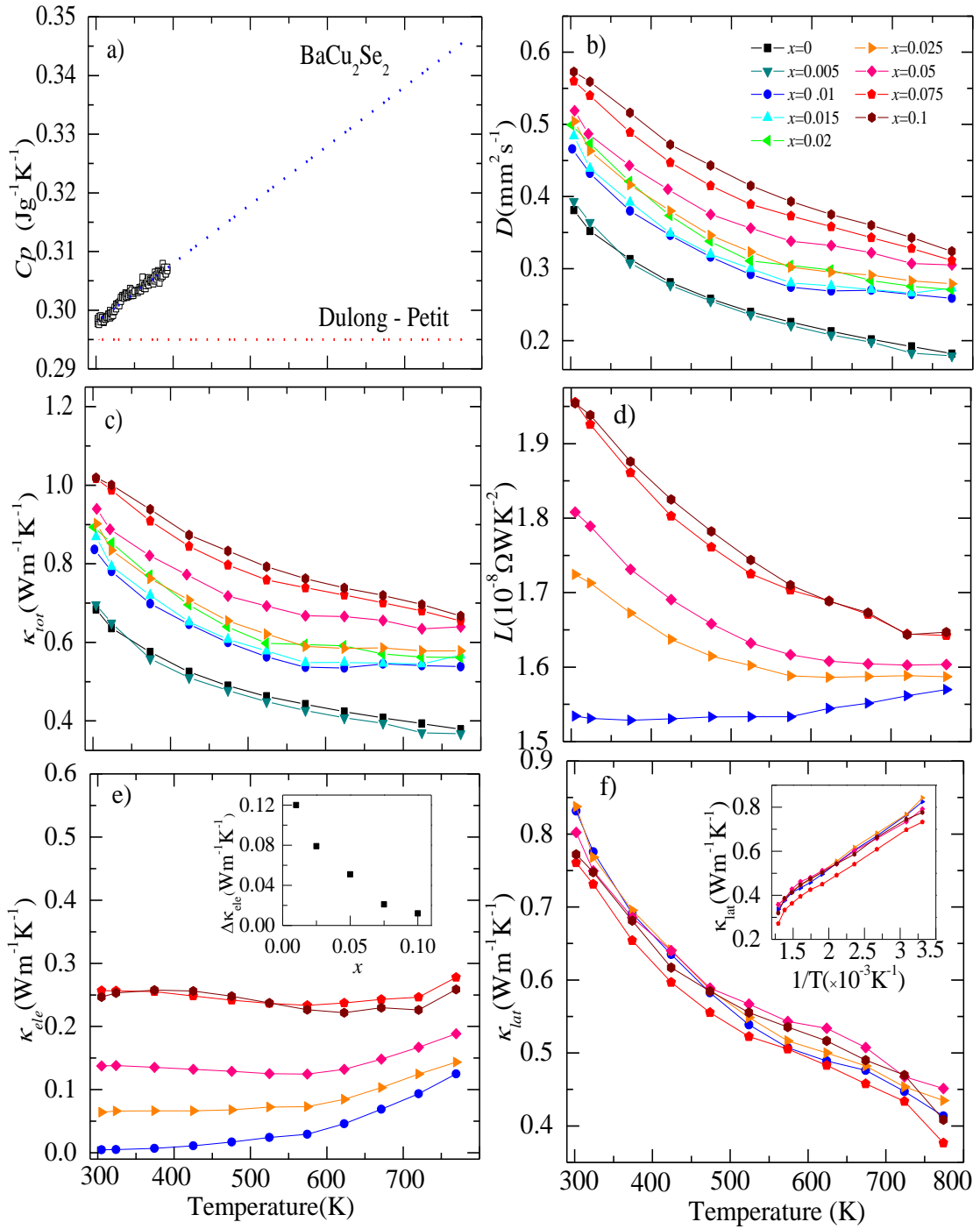

 图 3-9 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的热输运特性随温度变化关系

Fig.3-9 Thermal transport properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ as a function of temperature
 a) Specific heat capacity, b) thermal diffusivity, c) total thermal conductivity, d) Lorenz number,
 e) electric thermal conductivity, f) lattice thermal conductivity

BaCu₂Se₂ 具有较低热导率的原因分析如下：它具有大的平均原子质量 (84.47g/mol atom)，以及大体积，且复杂的晶体结构，通常这些特征都使材料具有低的热导率^[170]。此外，Ba 原子位于 Cu-Se 框架结构的一维通道中，类似于一种笼状结构，与其它典型笼状结构化合物，如 Ba-Ge 合金等相似^[47]，位于 Cu-Se“笼”中的大尺寸 Ba 原子可能会振动而散射声子，从而减缓声子的传播，降低热导率。

根据以上电、热输运参数计算得到样品的 ZT 值随温度的变化关系如图 3-10 所示，Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 在 300K-773K 的平均 ZT 值如图 3-11 所示。虽然与高性能热电材料如 PbTe ($PF \sim 25 \mu W cm^{-1} K^{-2}$, $ZT \sim 1.6-2.0$)^[18-21]，Bi₂Te₃ ($PF \sim 30 \mu W cm^{-1} K^{-2}$, $ZT \sim 1.1-1.75$)^[6-16]等相比，Na 掺杂 BaCu₂Se₂ 的功率因子较低，但是它具有极低的热导率，这使 BaCu₂Se₂ 获得了较高的 ZT 值，773K 时，Na 掺杂量 $x=0.075$ 的 ZT 值约为 1，这是目前第一次测得 BaCu₂Se₂ 在室温以上以及掺杂改性的 ZT 值。平均 ZT 值 (ZT_{ave}) 能够准确的反应温差发电的效率，在 300K-773K，Ba_{0.99}Na_{0.01}Cu₂Se₂ 的 ZT_{ave} 为 0.35，Na 掺杂量增加后 ZT_{ave} 被提高，其中 Ba_{0.925}Na_{0.075}Cu₂Se₂ 的平均 ZT 值最高，为 0.45。

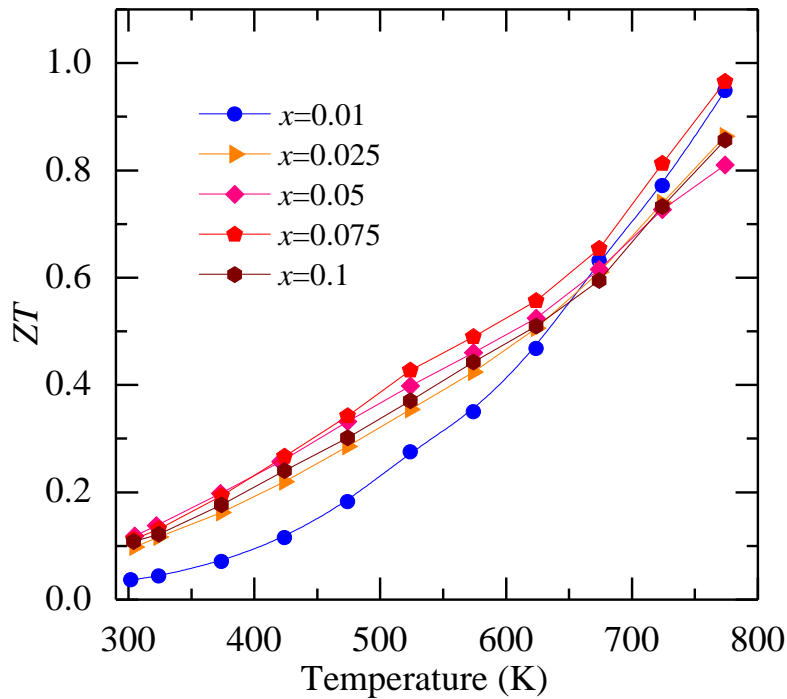


图 3-10 Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的 ZT 值随温度变化关系

Fig. 3-10 ZT of Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ as a function of temperature

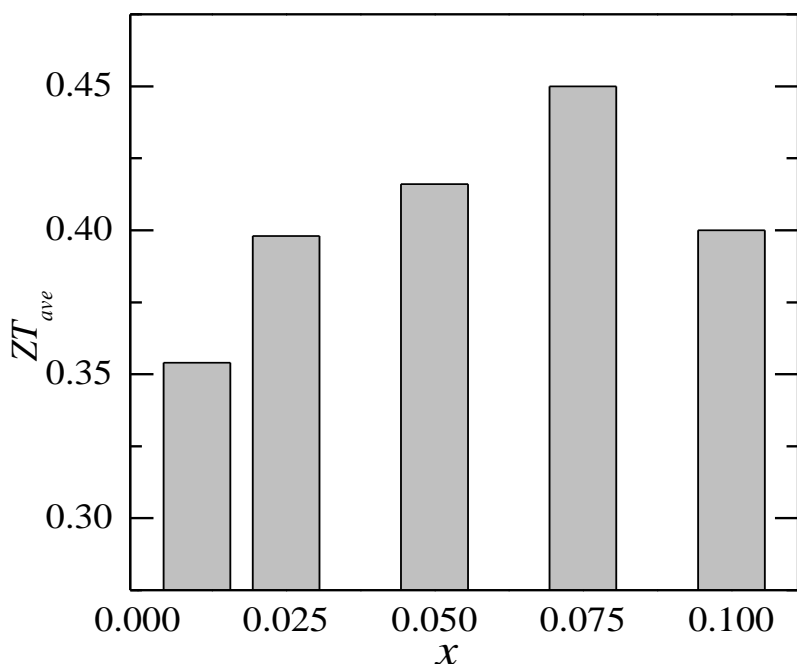

 图 3-11 $Ba_{1-x}Na_xCu_2Se_2$ 的平均 ZT 值

 Fig. 3-11 Average ZT of $Ba_{1-x}Na_xCu_2Se_2$

3.3 $BaCu_2Se_2$ 的 Ag 掺杂改性

$BaCu_2Se_2$ 的电导率低的原因之一是其载流子迁移率低, 约为 $11\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。本节将通过减小禁带宽度、增大载流子迁移率的方法提高 $BaCu_2Se_2$ 的电导率。由于 $BaCu_2Se_2$ 的价带顶由 Cu 3d 轨道和 Se 4p 轨道构成, 提高它们的位置可以减小禁带宽度, 与 Cu 的 3d 轨道相比 Ag 的 4d 轨道具有更高的能量, 因此本节使用 Ag 原子替代 Cu, 提高价带顶位置, 减小禁带宽度。

图 3-12 a)和 b)分别为 $BaCu_{2-y}Ag_ySe_2$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15$ 和 0.2) 的 XRD 图和晶格常数与 Ag 掺杂量的关系。由图 3-12 a)可见, Ag 取代量 $y<0.2$ 时, $BaCu_{2-y}Ag_ySe_2$ 为纯相; $y=0.2$ 时, 样品中出现杂质相, 图中 $2\theta=26^\circ$ 处的衍射峰对应 Cu_2Se 第二相。样品 XRD 衍射峰随着 Ag 掺杂量增加而向低角度移动, 这是由于晶格常数增大所致。与 $Ba_{1-x}Na_xCu_2Se_2$ 相比, Ag 替代对晶格常数具有显著的影响, 因为 Ag^+ 离子进入到对 $BaCu_2Se_2$ 晶格常数起决定作用的 Cu-Se 框架结构上。通过精修计算得到晶格常数随着 Ag 含量的变化关系如图 3-12 b)所示。由于 Ag^+ (1.26 \AA) 比 Cu^+ (0.96 \AA) 离子尺寸大, 随着 Ag 掺杂量的增加, 晶格常数线性增大; 并且由于晶体结构的各向异性, a, c 增加幅度比 b 增加幅度大。

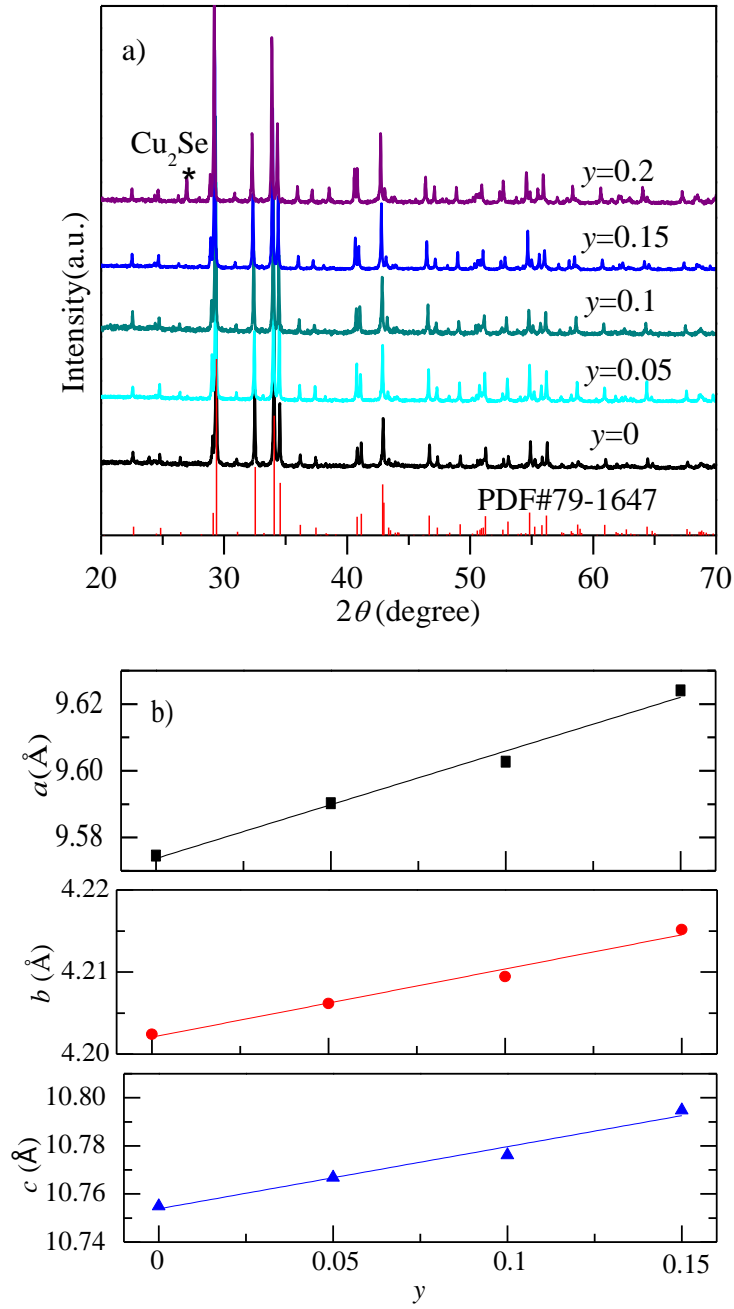


图 3-12 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的 XRD 图和晶格常数
 Fig.3-12 XRD patterns and lattice parameters of $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$
 a) XRD patterns, b) lattice parameters

图 3-13 为 $\text{BaCu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的低倍放大扫描电镜形貌和各元素面分布图。由图可见，Ba、Ag、Cu 和 Se 在块体材料中均匀分布，结合上文晶格常数的线性增大，说明 Ag 成功地掺杂到了 BaCu_2Se_2 中。

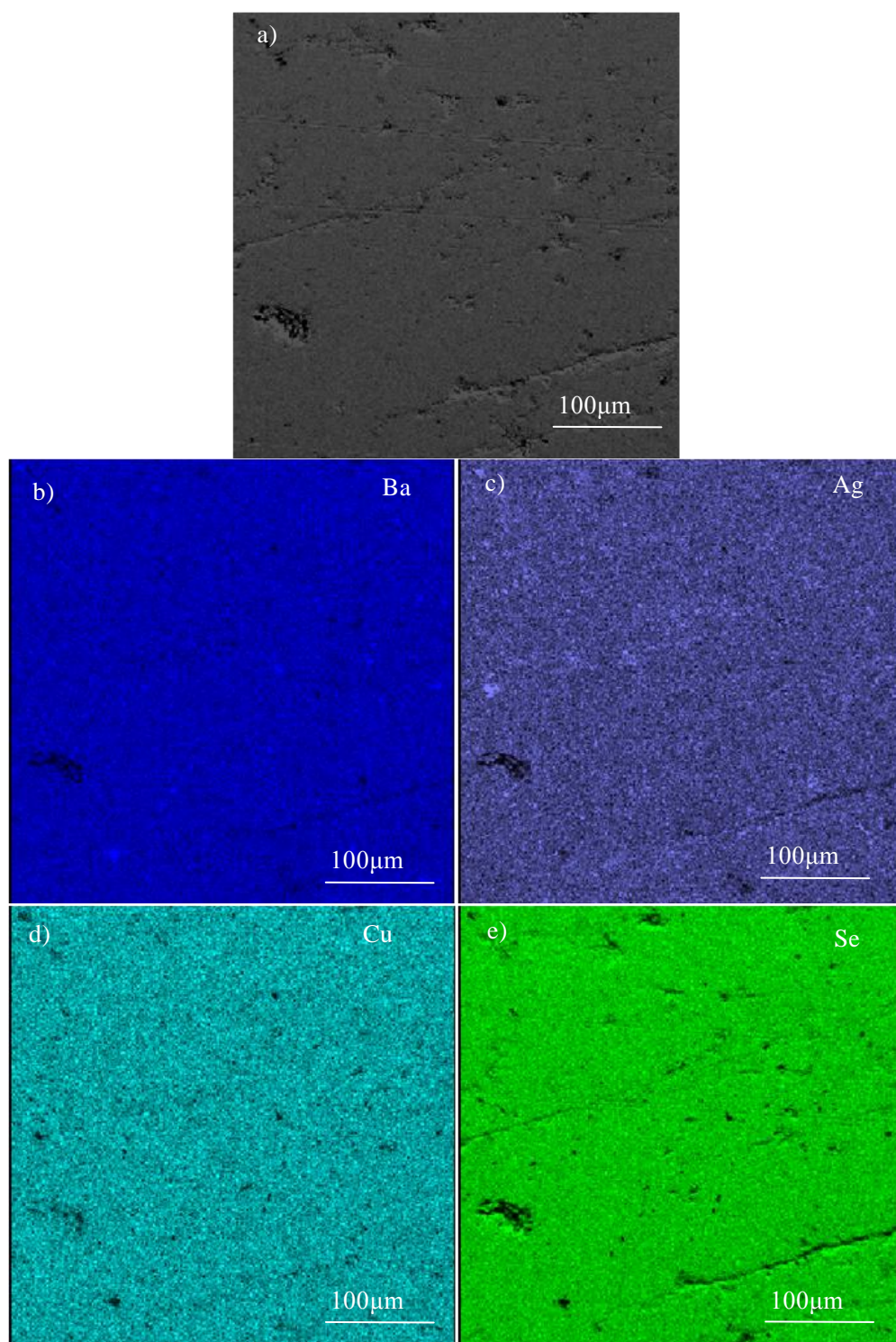


图 3-13 $\text{BaCu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{Se}_2$ 的 SEM 形貌和元素分布图
Fig.3-13 SEM image and elemental maps of $\text{BaCu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{Se}_2$
a) SEM image, elemental maps of b) Ba, c) Ag, d) Cu, e) Se

通过图 3-14 紫外-可见漫反射光谱可以看到, BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 样品的吸收带边随着 Ag 替代量的增加而向低能量方向移动, Ag 替代 Cu 后 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 的禁带宽度由 $y=0$ 时 1.94eV 变窄为 $y=0.15$ 时 1.86eV, 究其原因 Ag 的 d 轨道提高了价带顶的位置。当 $y>0.15$ 时, 吸收带边不再随着 Ag 含量的增加而改变, 这与 XRD 所得到的结果一致, 是由于掺杂量 $y>0.15$ 后, 掺杂达到了饱和。

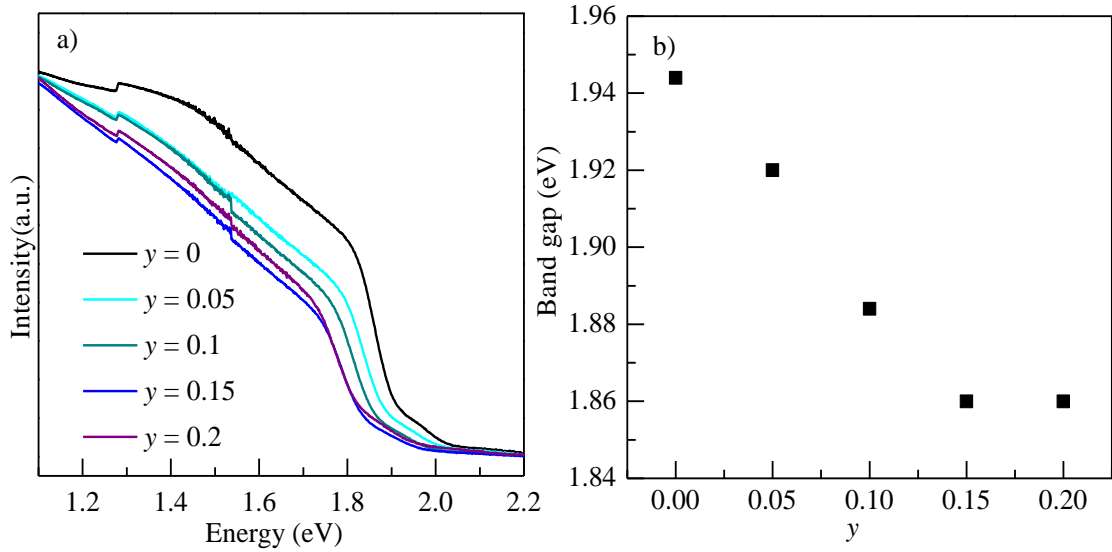


图 3-14 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 的漫反射光谱和禁带宽度

Fig.3-14 Diffuse reflectance spectrum and band gap of BaCu_{2-y}Ag_ySe₂

a) diffuse reflectance spectrum, b) band gap

图3-15为BaCu_{2-y}Ag_ySe₂室温载流子浓度和迁移率随Ag掺杂量的变化关系。Ag替代Cu后BaCu₂Se₂的载流子浓度没有显著改变, 约为 2×10^{18} - $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 这是由于Ag与Cu铜价态相同, 没有在BaCu₂Se₂中引入载流子。但是载流子迁移率随着Ag掺杂量的增加有所提高, 未掺杂BaCu₂Se₂的载流子迁移率为 $11 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 掺杂量 $y=0.15$ 时载流子迁移率为 $18 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。一般而言, Ag替代Cu使晶格畸变, 在晶体中形成点缺陷, 增强载流子散射, 在一定程度上Ag替代会降低载流子迁移率。图3-16b)显示Ag替代Cu使BaCu₂Se₂的Seebeck系数降低, 而Seebeck系数和载流子迁移率均与有效质量成反比, 所以推测Ag掺杂提高载流子迁移率的原因之一是有效质量的减小。

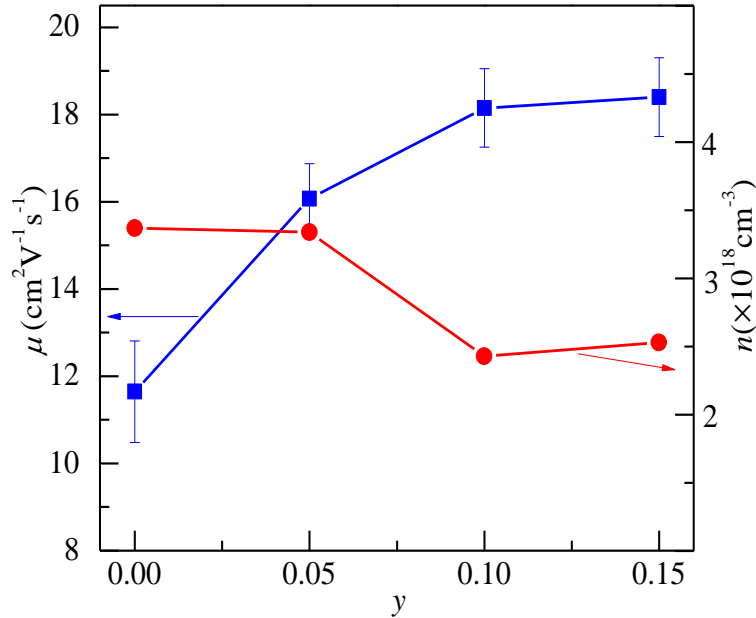

 图3-15 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂的室温载流子浓度和迁移率与Ag掺杂量关系

 Fig.3-15 Carrier concentration and mobility of BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ as a function of Ag doping content at room temperature

图 3-16 为 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 的电输运特性随温度的变化关系。由图 3-16 a) 可见, 所有样品的电导率随着温度的升高而升高, 表现出半导体的导电特性。Ag 掺杂使 BaCu₂Se₂ 的电导率升高, 其中 Ag 掺杂量 $y=0.05$ 时导电性最好, 室温电导率为 8.2Scm^{-1} 。与 Na 掺杂相比, Ag 掺杂对 BaCu₂Se₂ 电导率提高的程度有限。由于电导率的提高, Ag 替代后样品的 Seebeck 系数从 $353\mu\text{VK}^{-1}$ 降低为 $210\mu\text{VK}^{-1}$, 如图 3-16 b) 所示。由电导率和 Seebeck 系数计算所得功率因子随着温度变化的关系如图 3-16 c) 所示。最终, Ag 替代量为 $y=0.05$ 和 0.1 时达到了提高 BaCu₂Se₂ 功率因子的效果, 室温时未掺杂样品的功率因子为 $0.4\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, BaCu_{1.95}Ag_{0.05}Se₂ 的功率因子最高, 为 $0.8\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

图 3-17 所示为 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 的热输运特性随着温度的变化关系。与未掺杂的 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 相比, Ag 掺杂后样品的热扩散系数略有增大, 室温下由 $0.36\text{mm}^2\text{S}^{-1}$ ($y=0$) 增大至 $0.43\text{mm}^2\text{S}^{-1}$ ($y=0.05$)。由以上热扩散系数及比热容计算出 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 总热导率随温度的变化关系如图 3-17 b) 所示。 $y=0.05$ 时, 样品的总热导率最高, 室温时为 $0.77\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 773K 时降低为 $0.45\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

为分析室温时电子热导率和晶格热导率对总热导率的贡献, 用式 (3-2) 计算了电子热导率, 其中洛伦兹因子 L 利用 Seebeck 系数根据式 (3-3) 拟合得到,

从总热导率中扣除电子热导率得到了晶格热导率。图 3-18 a)和 b)分别是室温下电子热导率和晶格热导率随 Ag 含量的变化关系。可以看出, $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的总热导率几乎全部来自于晶格热导率, Ag 掺杂之后晶格热导率增大, 但是随着 Ag 含量的增加, 晶格热导率减小, 这是因为随着 Ag 掺杂量增多, 点缺陷对声子散射作用加强。结合以上电、热输运参数计算得, 室温下 $y=0$ 、0.05、0.1 和 0.15 的样品 ZT 值分别为: 0.018、0.034、0.025 和 0.0144。Ag 在 Cu 位置的替代能够提高 BaCu_2Se_2 的 ZT 值。

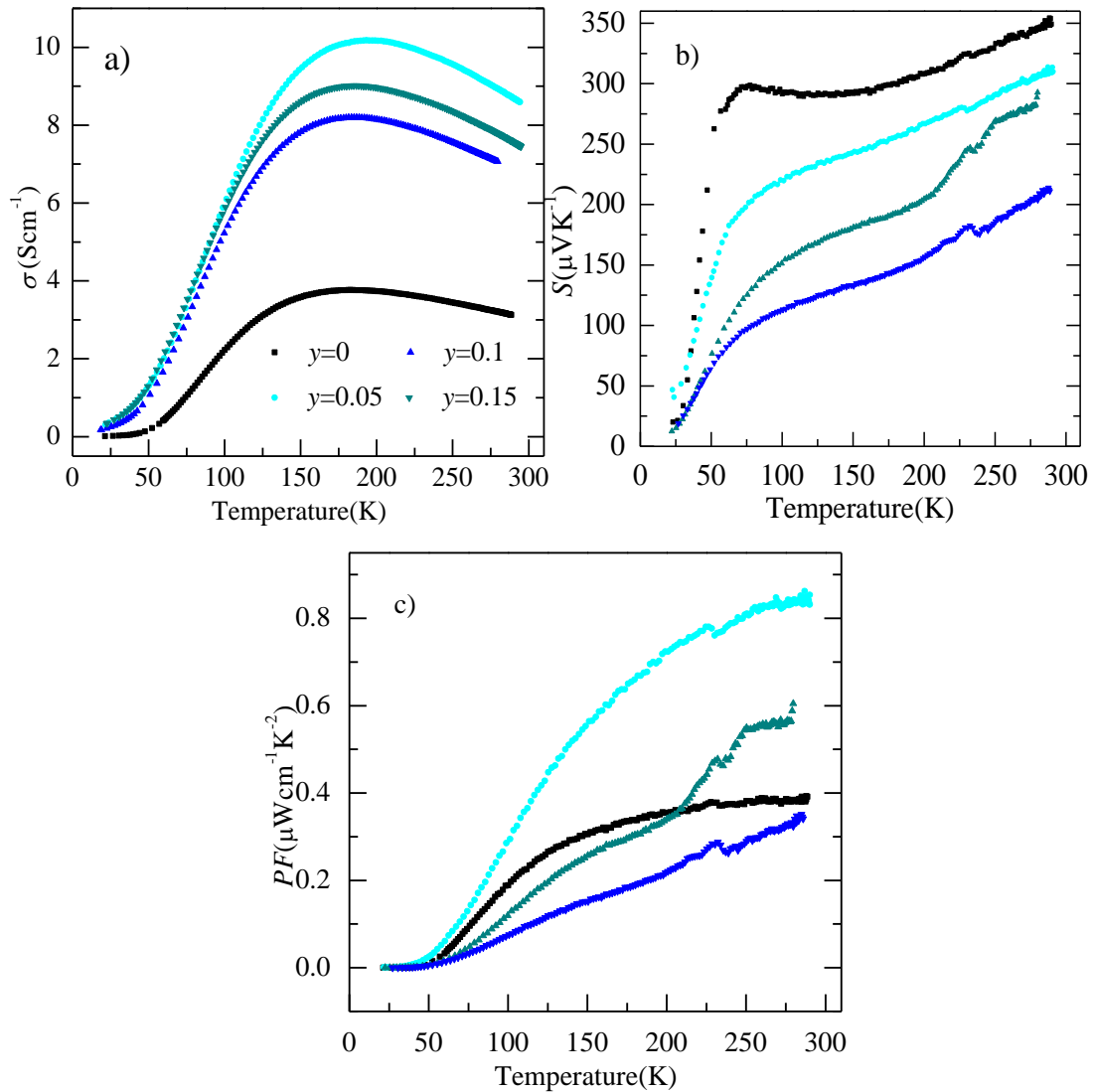


图 3-16 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的电学性能随温度变化关系

Fig.3-16 Electrical properties of $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ as a function of temperature
a) electrical conductivity, b) Seebeck coefficient, c) power factor

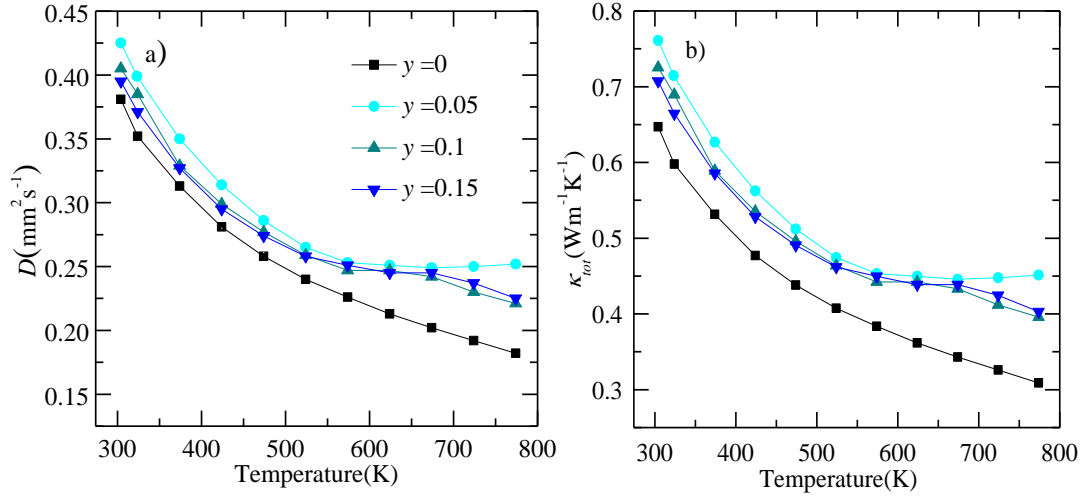

 图 3-17 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的热输运特性随温度的变化关系

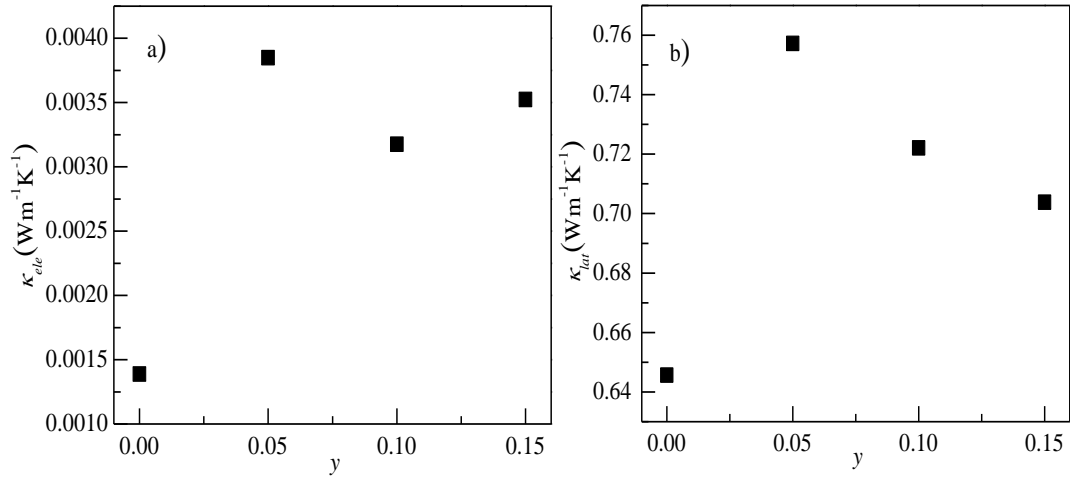
 Fig.3-17 Thermal transport properties of $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ as a function of temperature
 a) thermal diffusivity, b) total thermal conductivity

 图 3-18 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的室温热输运特性与 Ag 掺杂量的关系

 Fig.3-18 Thermal transport properties as a function of Ag doping content at room temperature
 a) electronic thermal conductivity, b) lattice thermal conductivity

3.4 BaCu_2Se_2 热电材料的稳定性

为进一步考察 BaCu_2Se_2 实际应用的可行性, 本文考察了 Na 掺杂 BaCu_2Se_2 在环境中的化学稳定性, 使用 TG 分析 BaCu_2Se_2 的热稳定性, 采用高温 XRD 研究 BaCu_2Se_2 的热膨胀特性和高温时相结构的变化。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 粉末和块体均在真空条件下或者惰性气体保护下制备, 在

样品中, 存在化学性质活泼的 Ba 和 Na 元素, 容易与空气中的二氧化碳和水反应, 从而使材料发生分解而失效。为研究样品在空气中的稳定性, 选择 Na 掺杂含量最多的 Ba_{0.9}Na_{0.1}Cu₂Se₂ 粉末样品, 分别在空气中放置一个月后, 在水中放置一周后使用 XRD 表征其相组成, 结果如图 3-19 所示, 在空气中放置一个月后, 样品衍射峰位置均与新鲜制备的样品一致, 与 BaCu₂Se₂ 的标准 PDF 卡片 (PDF#79-1647) 吻合良好, 没有出现第二相杂质的衍射峰, 说明 Na 掺杂 BaCu₂Se₂ 在空气中的化学稳定性较好。但在水中放置一周后, XRD 图中位于 31.3° 和 37.5° 处的衍射峰宽化, 强度减弱; 位于 45° 处出现了新的衍射峰。即在水中储存一周后 Ba_{0.9}Na_{0.1}Cu₂Se₂ 的晶体结构及化学成分已开始发生变化。

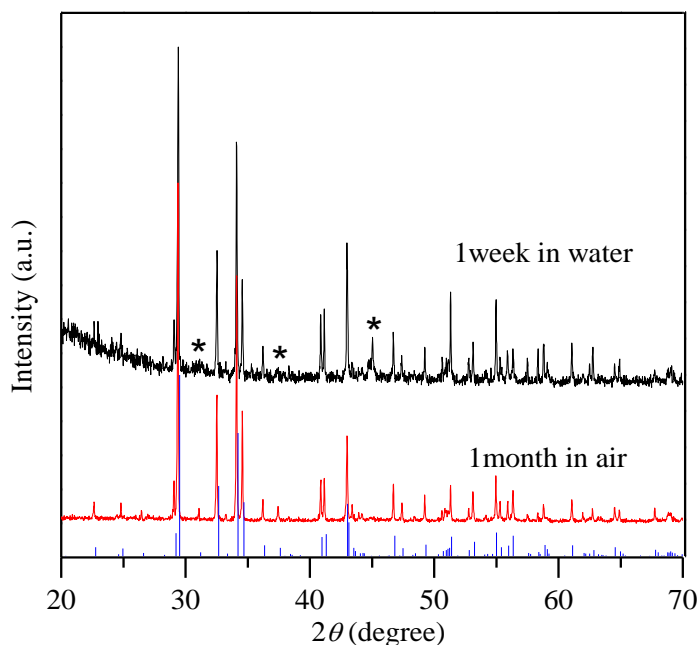


图3-19 Ba_{0.9}Na_{0.1}Cu₂Se₂在空气中放置一个月和在水中放置一周后的XRD图

Fig.3-19 XRD patterns of Ba_{0.9}Na_{0.1}Cu₂Se₂ after 1 month storage in air and after 1 week in water

室温至 873K 之间 BaCu₂Se₂ 粉末样品的 XRD 谱如图 3-20 所示, 从室温升至 773K 过程中, 样品一直为纯相, 没有出现分解产生第二相。由于温度升高材料晶格发生热膨胀, XRD 衍射峰的位置随着温度升高逐渐向低角度移动。当温度高于 823K 时, 在 2θ=25°处出现了杂质的衍射峰, 说明 BaCu₂Se₂ 在 823K 以上开始发生分解。对变温 XRD 数据采用 Rietveld 精修计算, 所得到的晶格常数与温度变化关系如图 3-21 所示。由图可见, 不同方向的晶格常数均随着温度的升高而增大。由于晶体结构的各向异性, a、b、c 三个晶格常数的热膨胀率也表现出各向异性, 在 b 方向上的热膨胀系数比 a 和 c 大, 热膨胀系数随着温

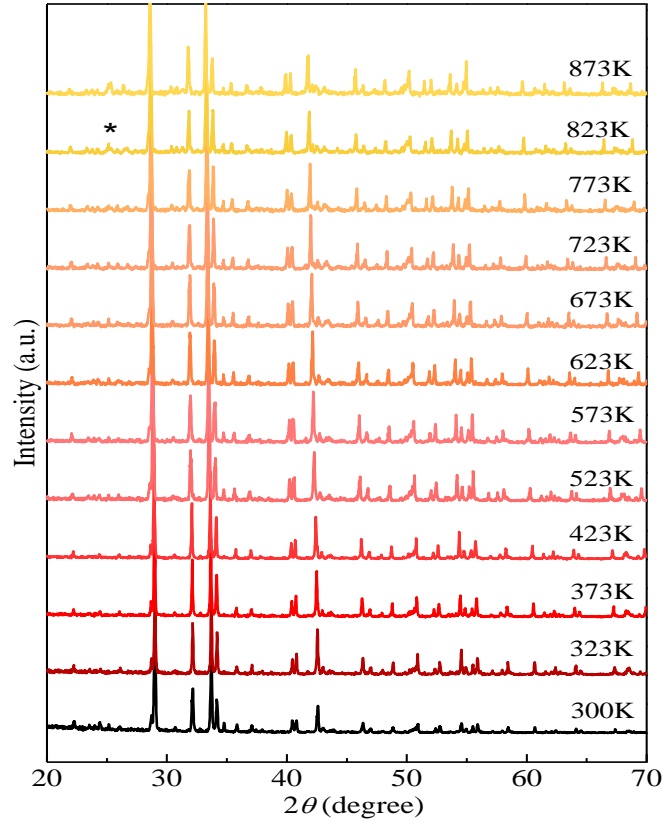


图 3-20 不同温度下 BaCu_2Se_2 的 XRD 图

Fig.3-20 XRD patterns of BaCu_2Se_2 at different temperature

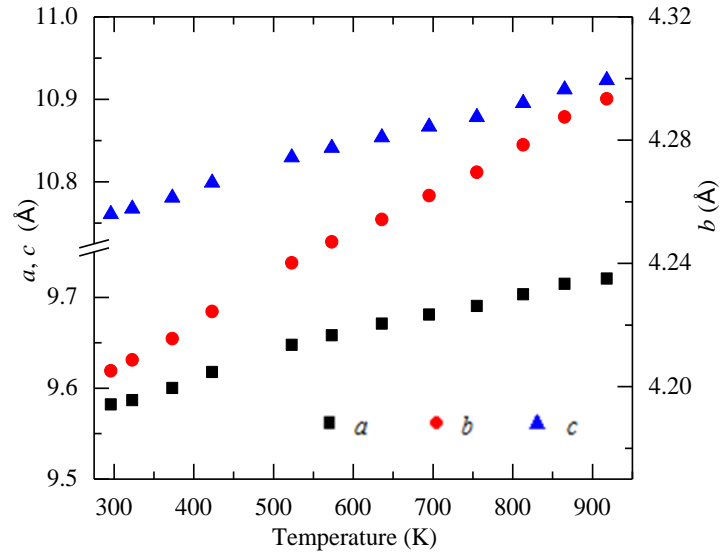


图 3-21 BaCu_2Se_2 的晶格常数随温度的变化关系

Fig.3-21 Lattice parameters of BaCu_2Se_2 as a function of temperature

度的升高而减小。 a 和 c 的热膨胀系数在室温下和 873K 下分别为 $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ， b 方向的热膨胀系数在室温下和 873K 下分别为 $37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

图 3-22 为 BaCu₂Se₂ 粉末的 TG 曲线，BaCu₂Se₂ 从 510K 开始失重，随着温度的升高失重加剧，温度 590K 以上 TG 呈现出失重量 63% 的水平直线是由于样品失重量达到了仪器测试的饱和量所致。

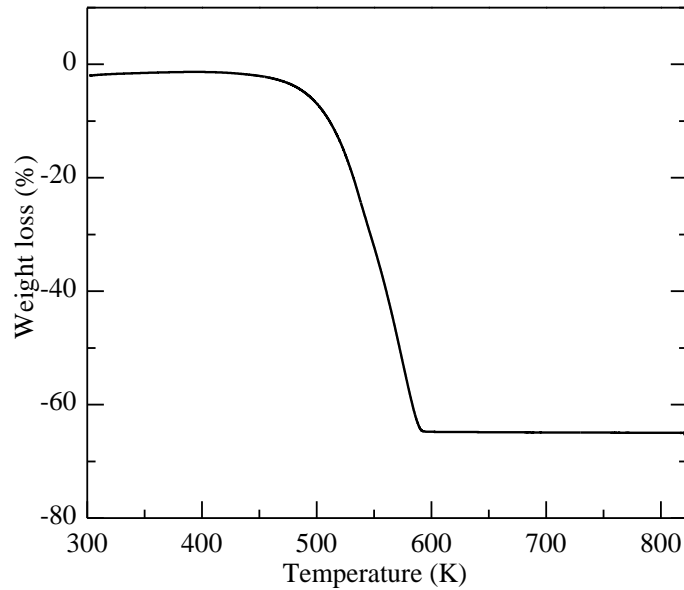


图 3-22 BaCu₂Se₂ 粉末的 TG 曲线

Fig.3-22 TG curve of BaCu₂Se₂ powder

图 3-23 为经 TG 测试后粉末样品的 XRD 图，由图可见，经过 TG 测试后虽然样品剧烈失重，但其相组成仍然为 BaCu₂Se₂ 单相，说明 BaCu₂Se₂ 的失重是由于其挥发导致，并且在测试范围内（300K-823K）未发生分解，即 BaCu₂Se₂ 从 510K 开始挥发，而分解温度高于 823K。这与高温下的 XRD 图所得到的结论一致。

为表征块体材料的挥发速率，分析了 BaCu₂Se₂ 块体材料在恒定温度下的失重量随时间的变化。具体方法为在 473K 至 773K 之间，每 50K 取一个温度点，在每个温度保温 2h，所得失重量与时间关系如图 3-24 所示。块体 BaCu₂Se₂ 在一个温度点保持恒温时失重速率为 0.05%/h，并且这个失重速率不随温度的升高而增大。鉴于 BaCu₂Se₂ 易挥发的特性，在实际应用中，必需寻找一种合适的防挥发涂层来抑制材料的挥发。这与方钴矿热电材料相似，在方钴矿材料的使用过程中，也需要为其寻找防挥发涂层。

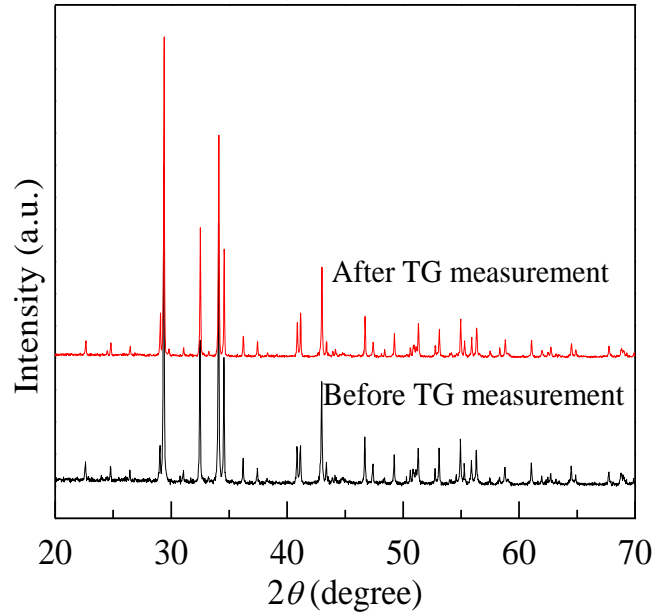


图 3-23 TG 测试前后 BaCu_2Se_2 粉末样品的 XRD 图
Fig.3-23 XRD patterns of samples before and after TG measurement

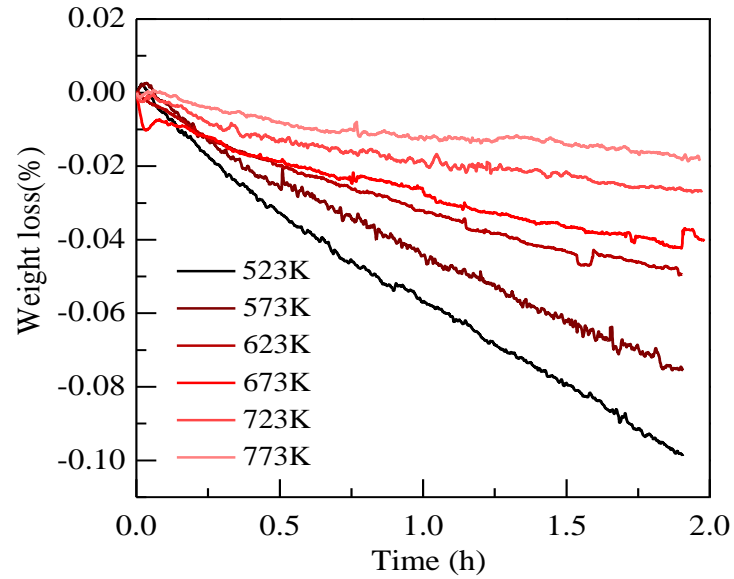


图 3-24 块体样品在各温度下的失重随时间变化关系
Fig.3-24 Weight loss of BaCu_2Se_2 bulk as a function of time at different temperature

3.5 本章小结

本章研究了 Ba 位置 Na 掺杂和 Cu 位置 Ag 等电位取代对 BaCu₂Se₂ 晶体结构及热电性能的影响规律，主要结论如下：

(1) Na 掺杂量增加使 Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 载流子浓度增大，迁移率不变，电导率升高，而使 Seebeck 系数下降，导致功率因子随 Na 掺杂量的增加先升高而后降低，当 Na 掺杂量为 $x=0.075$ 时，功率因子达到最大值，在 773K 为 $8.1\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

(2) Na 掺杂后 Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的晶格热导率略有减小，而电子热导率显著增大，导致总热导率增大。Na 掺杂在 Ba 位置而非 Cu-Se 框架结构，未引起大的晶格畸变和严重声子散射，晶格热导率只有小幅度降低。然而 Na 掺杂使电导率大幅度升高，电子热导率显著增大，因而总热导率增大。

(3) 随 Na 掺杂量增大，Ba_{1-x}Na_xCu₂Se₂ 的 ZT 值提高，当 $x=0.075$ 时 ZT 值达最高，在 773K 为 1；继续增加 Na 掺杂量， ZT 值呈下降趋势。

(4) 适量 Ag 掺杂可提高 BaCu_{2-y}Ag_ySe₂ 的载流子迁移率，导致电导率升高，功率因子增大，从而提高 ZT 值；当 $y=0.05$ 时，室温 ZT 值由未掺杂的 0.018 提高至 0.034。

第 4 章 BiCuSeO 热电材料的 Ba 掺杂改性

4.1 引言

BiCuSeO 具有较高的 Seebeck 系数和较低的热导率，但其电导率低导致 ZT 值较低。因此欲改善其热电性能，大幅度提高电导率是首选途径。BiCuSeO 是 p 型半导体，采用受主掺杂提高空穴浓度是改善其电导率的有效方法。本章采用 Ba^{2+} 替代 BiCuSeO 中的 Bi^{3+} ，增大载流子浓度，提高电导率。采用两步固相反应法合成 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ，研究了 Ba 掺杂对 BiCuSeO 的晶体结构及热电性能的影响规律及机理，优化出最佳 Ba 掺杂量，并考察了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 热电性能的稳定性。

4.2 Ba 掺杂对微观结构的影响

图 4-1 为原材料 (Bi_2O_3 、Bi、Cu 和 Se)、第一步和第二步反应之后的 XRD 图。将原材料在 573K 烧结 15h 后所得到的样品的主相为 BiCuSeO，它具有 ZrSiCuAs 型晶体结构，主要衍射峰与标准卡片 (PDF#82-0464) 相吻合。但原材料并未反应完全，样品中还含有少量 Bi_2O_3 杂质，位于 $2\theta=25.6^\circ$ 、 26.8° 和 27.3° 处的衍射峰即对应 Bi_2O_3 (PDF#71-2274)。并且此时由于反应温度较低、时间较短，所得物质没有完全结晶。将第一步反应产物研磨混合均匀再次封管，于 1023K 烧结 24h 后，原材料完全反应，XRD 显示无杂相衍射峰，所得样品为纯相 BiCuSeO。

BiCuSeO 的晶体结构如图 4-2 所示，它属于四方结构，其中 $a=3.9273\text{\AA}$ ， $c=8.9293\text{\AA}$ ， $z=2$ ，空间点群为 $P4/nmm$ (No.129，PDF 45-0296)。与所有的 LnCuChO (Ln = 镧系元素， $\text{Ch}=\text{S}$ 、 Se 、 Te) 一样^[171]，BiCuSeO 具有二维的层状结构，它是由萤石结构的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和反萤石结构的 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层沿 c 轴交替垛叠而成。 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层由 BiO_4 四棱锥组成，其中存在两种 Bi-O-Bi 键角，分别为 $\sim 106.95^\circ$ 和 $\sim 114.65^\circ$ 。Bi 和其周围的 O 和 Se 也可以看做是两个畸变的四棱锥，Bi 在中心，一侧为 4 个 O 而另一侧为 4 个 Se。Bi-Se 的键长约为 3.2\AA ，大于 Bi-O 的键长 ($\sim 2.33\text{\AA}$)，意味着 Bi-Se 键强度弱于 Bi-O 键，所以整个化合物可看做是一个层状结构。据文献报道，实验测得的 Bi-O 键长比 Bi^{3+} 和 O^{2-} 离子半径之和小，说明了 Bi-O 键具有共价性^[155]。 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层是由略有畸变的 CuSe_4 四面体共用 Se-Se 边构成，其中存在两种 Se-Cu-Se 键角，分别为 $102.6^\circ \sim 106.95^\circ$ 。

和 $113.1 \sim 114.65^\circ$ 。 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层的晶体结构可被看作是将 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的正、负离子交换位置，即 Se 原子位于 Bi 的位置，Cu 原子位于 O 的位置。据文献，实验测得 Cu-Se 键长约为 2.52\AA ，与 Cu^+ 和 Se^{2-} 的离子半径之和相等，说明 Cu-Se 键是离子键。从精修计算可得知，BiCuSeO 中存在 Cu 空位^[152]。

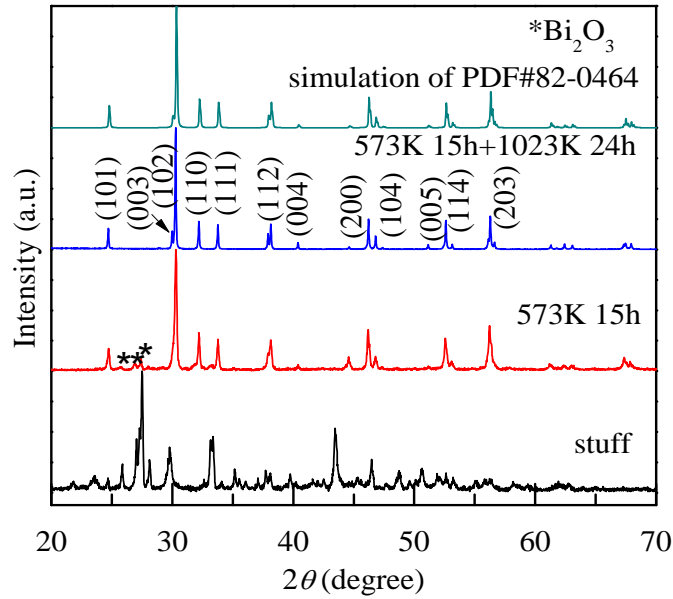


图 4-1 不同反应阶段产物的 XRD 图

Fig.4-1 XRD patterns of product after different stage of reaction

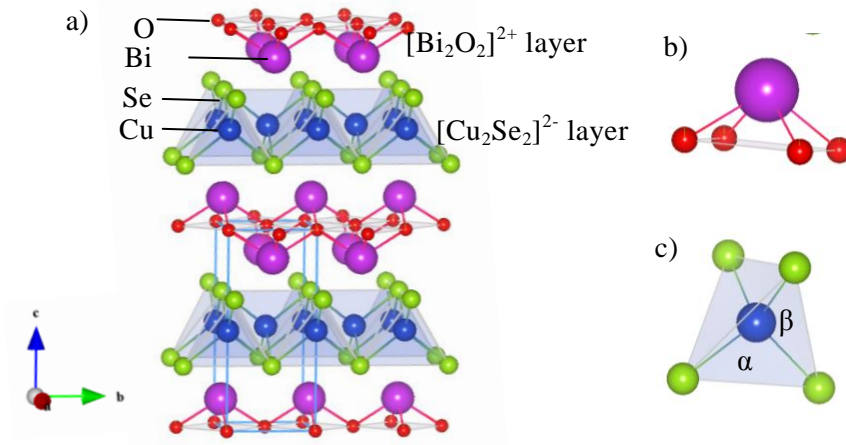


图 4-2 BiCuSeO 的晶体结构图

Fig.4-2 Crystal structure of BiCuSeO

a) BiCuSeO, b) BiO_4 , c) CuSe_4

图4-3 a)为 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$ 和 0.15) 样品的XRD图。由图可见XRD中所有衍射峰均与BiCuSeO标准卡片 (PDF#82-0464)

相吻合。在XRD检测灵敏度内并没有检测到杂质的衍射峰，即Ba掺杂BiCuSeO样品均为纯相。此外，XRD衍射峰随着Ba含量增加而向低角度移动，说明Ba掺杂使晶格常数增大。通过精修计算得到 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 样品的晶格常数与Ba含量的关系如图4-3 b)所示。四方晶胞的晶格常数 a 和 c 均随着Ba含量的增加而增大，分别由 3.928\AA 和 8.933\AA 增加到 3.979\AA 和 9.02\AA ，这是由于 Ba^{2+} 的离子半径(1.34\AA)大于 Bi^{3+} 的离子半径(0.96\AA)所致。

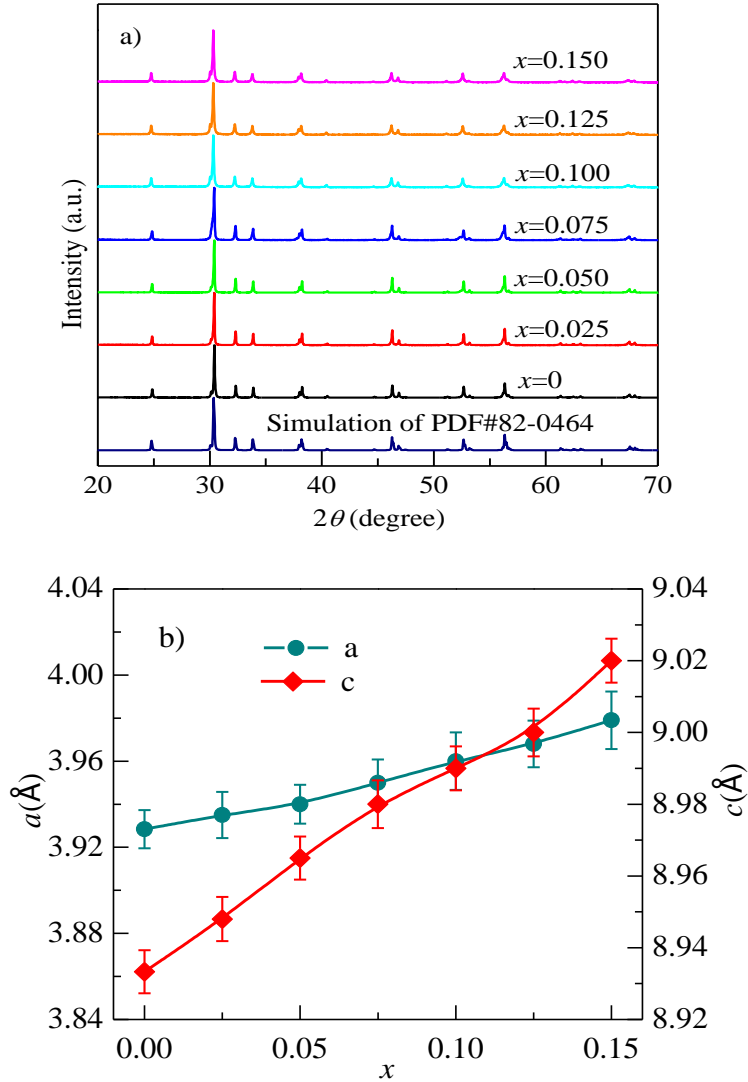


图 4-3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的 XRD 图和晶格常数

Fig.4-3 XRD patterns and lattice parameters of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$

a) XRD patterns, b) lattice parameters

在块体材料中引入尺寸适当的纳米结构，能够增加晶界数量，强烈地散射声子而微弱地散射载流子，可有效地提高热电材料的 ZT 值。为了细化晶粒尺寸，本文将固相反应所得的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 进行了球磨。图 4-4 和图 4-5 分别为球磨

前后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 粉末的 SEM 形貌和粒径分布统计。球磨前粉末的颗粒尺寸分布较宽，从 $0.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，平均颗粒尺寸为 $3.3\mu\text{m}$ 。球磨 8h 后，颗粒尺寸显著减小，尺寸分布范围变窄，平均颗粒尺寸为 $0.24\mu\text{m}$ ，这与 Li 等人^[172]所报道的结果一致。在 BiCuSeO 材料中，球磨能够有效的细化晶粒，增强声子散射，降低晶格热导率。

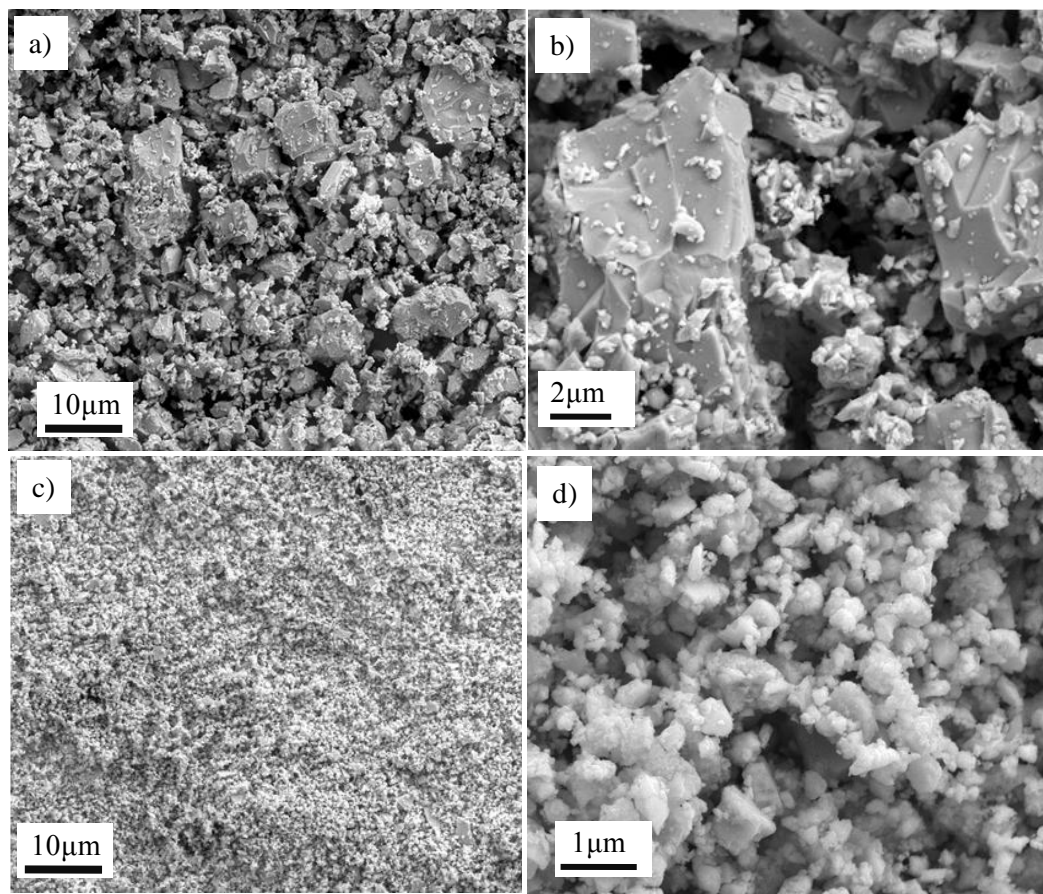


图 4-4 球磨前后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 粉末的 SEM 形貌

Fig.4-4 SEM images of $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ powder before and after ball milling

a) before ball milling, b) magnification of a), c) after ball milling for 8h, d) magnification of c)

将球磨后的 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 粉末样品采用放电等离子体烧结成块体，并经过慢速金刚石切割机切割后，块体样品的照片如图 4-6 所示。可见样品具有较好的力学性能。

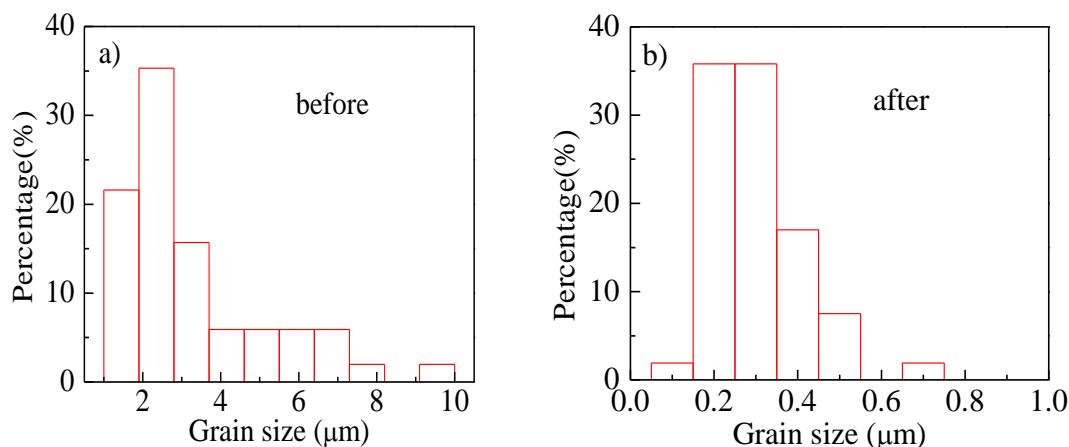

 图 4-5 球磨前后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 粉末的粒径尺寸分布图

 Fig. 4-5 Grain size distribution of $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ powder before and after ball milling

a) before ball milling, b) after ball milling for 8h

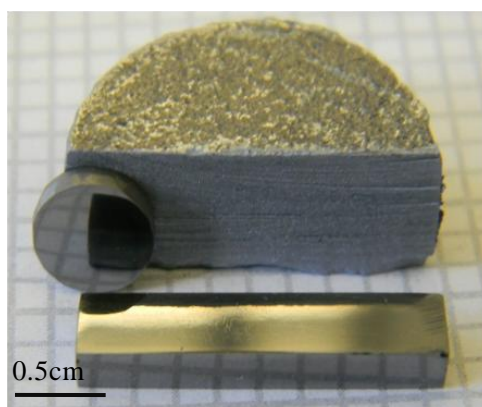

 图 4-6 SPS 烧结 BiCuSeO 块体的照片

 Fig.4-6 Photo of SPSed BiCuSeO bulk

块体样品的 TEM 和断口 SEM 形貌如图 4-7 a)和 b)所示。块体样品内晶粒尺寸分布均匀，为 200nm~400nm，与图 4-4 和图 4-5 所示烧结前的颗粒尺寸相比无显著长大。在放电等离子体烧结过程中，通过上下压头对模具中受压的粉末通大电流、低电压的脉冲直流电，在粉末颗粒的间隙中产生放电等离子体，使粉体颗粒表面活化后在短时间内实现致密化烧结。由以上结果可见，在 BiCuSeO 体系中，采用球磨细化晶粒结合 SPS 烧结成型的方法可以得到小晶粒尺寸的样品。图 4-7 a)的插图为圆圈标注位置的电子衍射斑点，这一衍射斑点是由 BiCuSeO [110]方向所产生的，在衍射斑点中没有观察到劈裂的布拉格点。图 4-7 b)下方插图为虚线标注区域内各元素的面分布图，各组成元素 Bi、Cu、Se 和 Ba 分布均匀。结合衍射斑点和元素面分布说明 Ba^{2+} 离子进入到 BiCuSeO 晶

格中并占据到晶格结点位置上。

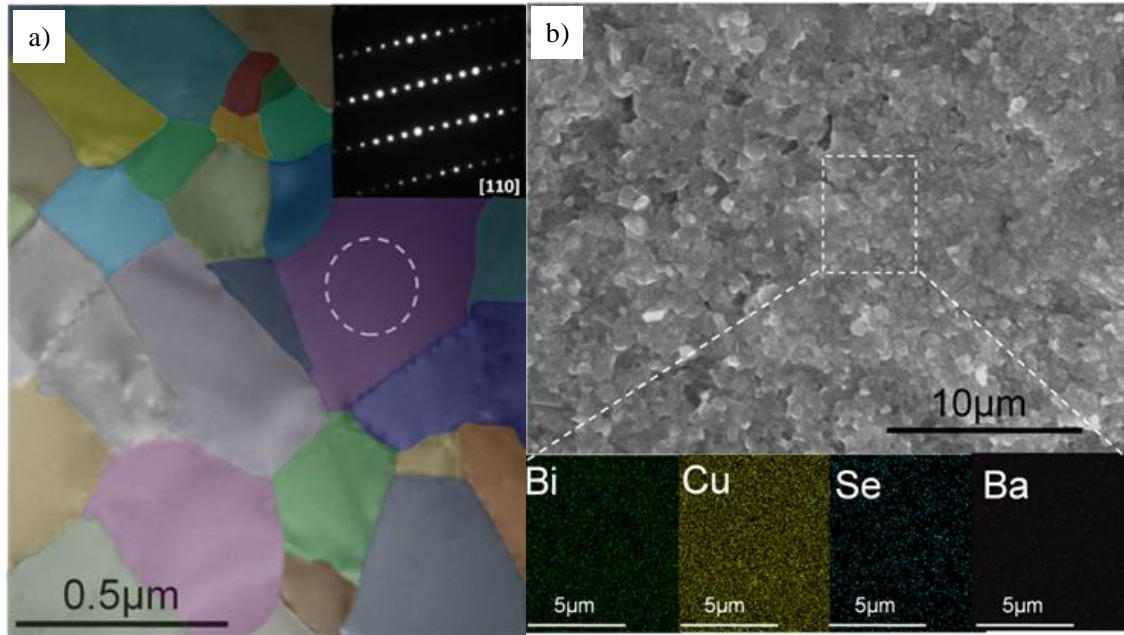


图 4-7 Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO 的 TEM 形貌、断口 SEM 形貌以及各元素面分布图

Fig.4-7 TEM image, SEM fractography and element distributions of Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO

a) TEM image, b) SEM fractography, the inset shows element distributions determined by EDX

4.3 Ba 掺杂对热电性能的影响

图4-8所示为Bi_{1-x}Ba_xCuSeO的载流子浓度和迁移率与Ba掺杂量的关系。实验所测得的Hall系数均为正值，表明Bi_{1-x}Ba_xCuSeO均为 p 型半导体。在300K时，BiCuSeO的载流子浓度是 $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，Bi³⁺被Ba²⁺取代后，载流子浓度呈指数增大， $x=0.1$ 和 $x=0.15$ 时载流子浓度分别增加至 $8.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 和 $1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。结合晶格常数的增大、衍射斑点的单一以及载流子浓度的增大，再次证明Ba²⁺离子成功地掺杂到了BiCuSeO晶体结构中Bi³⁺的位置上。

BiCuSeO与LaFeAsO超导体材料的晶体结构类似，前者是由(Bi₂O₂)²⁺绝缘层和(Cu₂Se₂)²⁻导电层交叠堆垛而成，后者是由(La₂O₂)²⁺绝缘层和(Fe₂As₂)²⁻导电层交叠堆垛而成。研究者们已经揭示了掺杂增加LaFeAsO超导体材料载流子浓度的机理^[173-176]，Bi_{1-x}Ba_xCuSeO中载流子浓度增大的机理与LaFeAsO中类似。(Cu₂Se₂)²⁻层被夹在两个(Bi₂O₂)²⁺层之间，起到了载流子疏运通道的作用，载流子被限制在二维的(Cu₂Se₂)²⁻层内。在(Bi₂O₂)²⁺层采用Ba²⁺替代Bi³⁺后，向该绝缘层中引入了负电荷，同时向(Cu₂Se₂)²⁻导电层引入了正电荷，因而起到了增加空穴载流子浓度的作用。并且，在绝缘层进行掺杂可以有效调控载流子浓度，同时又不会使导电层晶体结构产生严重的缺陷。按照简单离子模型的化学价计算，

每个 Ba^{2+} 离子替代 Bi^{3+} 离子可引入一个空穴载流子：

$$[\text{Bi}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{O}_2]^{(2-2x)+}[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{(2+2x)-} = [\text{Bi}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{O}_2]^{(2-2x)+}[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-} + 2x.h^+ \quad (4-1)$$

利用元胞体积和Ba掺杂量可计算出 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的理论载流子浓度，如图4-8中虚线所示。实际载流子浓度低于理论载流子浓度，这可能是由于Ba的电子轨道未完全与BiCuSeO中的其它部分交叠，因此未能100%引入载流子。

将本文的 Ba^{2+} 掺杂BiCuSeO与本课题组所做过的 Mg^{2+} 掺杂BiCuSeO工作相比，碱土金属掺杂量12.5%时， $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的载流子浓度为 $1.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ，而 $\text{Bi}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的载流子浓度仅为 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。显然，在BiCuSeO中， Ba^{2+} 掺杂比 Mg^{2+} 掺杂能够更有效的引入空穴载流子。这一现象可以解释如下： Ba^{2+} 的离子半径（ 1.34\AA ）大于 Mg^{2+} 离子半径（ 0.66\AA ），因而 Ba^{2+} 离子更易于与周围原子接触、杂化，对于引入空穴更加有效。

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的载流子迁移率随着Ba掺杂量的增加而降低，一方面，由于离子半径的差异， Ba^{2+} 离子的取代使化合物的晶格发生了畸变，增强了载流子的散射；另一方面，载流子浓度呈数量级的增加也增强了载流子之间的散射，从而降低了其迁移率。

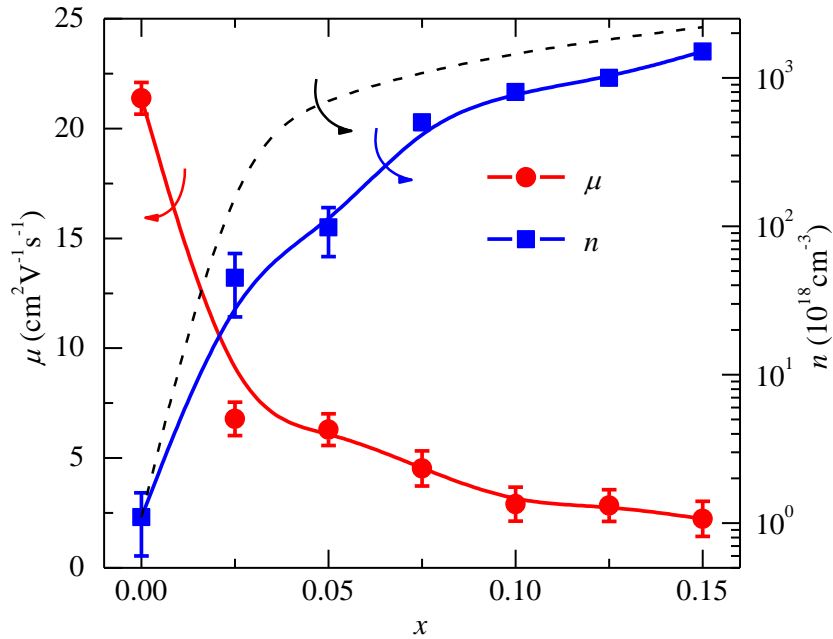


图 4-8 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的载流子浓度和迁移率与 Ba 掺杂量的关系

Fig.4-8 Carrier concentration and mobility of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ as a function of Ba doping content

图4-9为 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 样品的电学性能随温度变化关系。从图4-9 a)中可见，未经掺杂的BiCuSeO电导率较低，300K时约为 1.12Scm^{-1} ，随温度升高电导率升高，呈现出半导体的导电特性，923K时为 10Scm^{-1} 。Ba掺杂引入大量空穴载流

子后, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的电导率显著升高, $x=0.15$ 时在 300K 电导率为 535Scm^{-1} 。并且 Ba 掺杂后样品电导率随着温度的升高而下降, 表现出类金属导电特性。

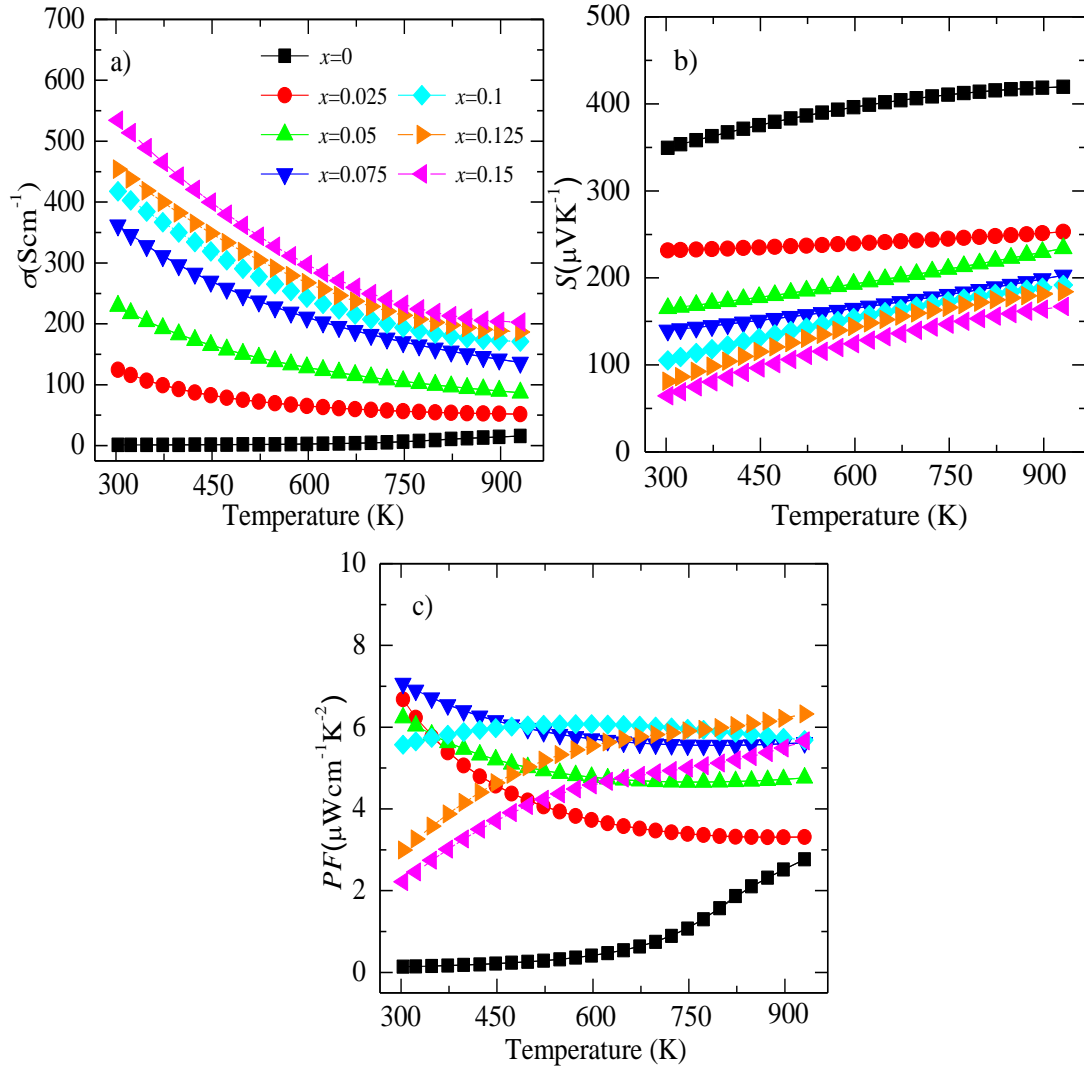


图 4-9 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的电学性能随温度变化关系

Fig.4-9 Electrical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ as a function of temperature
a) electrical conductivity, b) Seebeck coefficient, c) power factor

由图4-9 b) Seebeck系数随温度变化关系曲线可见, 所有样品的Seebeck 系数均为正值, 说明BiCuSeO是 p 型半导体, 与霍尔效应测试结果一致。未经掺杂的BiCuSeO具有较大的Seebeck系数, 其值随温度升高由300K时的 $353\mu\text{VK}^{-1}$ 增大至923K 时的 $420\mu\text{VK}^{-1}$ 。BiCuSeO这一大的本征Seebeck系数与其较大的有效质量有关, 它的有效质量约为 $m^*=0.60m_0$ ^[168], 高于PbTe($0.24m_0$)^[177]和PbS ($0.40m_0$)^[178]。Ba掺杂后, 由于载流子浓度增大, Seebeck系数随着Ba含量的增加而减小。

$x=0.15$ 时 $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuSeO}$ 的Seebeck系数为 $69\mu\text{VK}^{-1}$ @300K, 并且随温度升高增大至 $167\mu\text{VK}^{-1}$ @923K。由以上电导率和Seebeck系数计算出 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的功率因子随温度变化关系如图4-9c)所示。由于电导率升高的幅度大于Seebeck系数减小的幅度, 最终Ba掺杂BiCuSeO的功率因子均被提高。其中 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的功率因子在923K时达到了 $6.33\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 为所有样品中的最大值。

由图4-10载流子浓度与电学性能关系曲线可见, 在室温下, 载流子浓度为 10^{19}cm^{-3} - 10^{20}cm^{-3} ($x=0.025$ - 0.075) 时功率因子最高, 载流子浓度增加至 10^{21}cm^{-3} 以上 ($x\geq 0.1$) 时功率因子降低, 原因是在室温下载流子浓度增加使Seebeck系数急剧减小。而在923K, 载流子浓度为 $1.1\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ($x=0.125$) 时BiCuSeO功率因子最大。

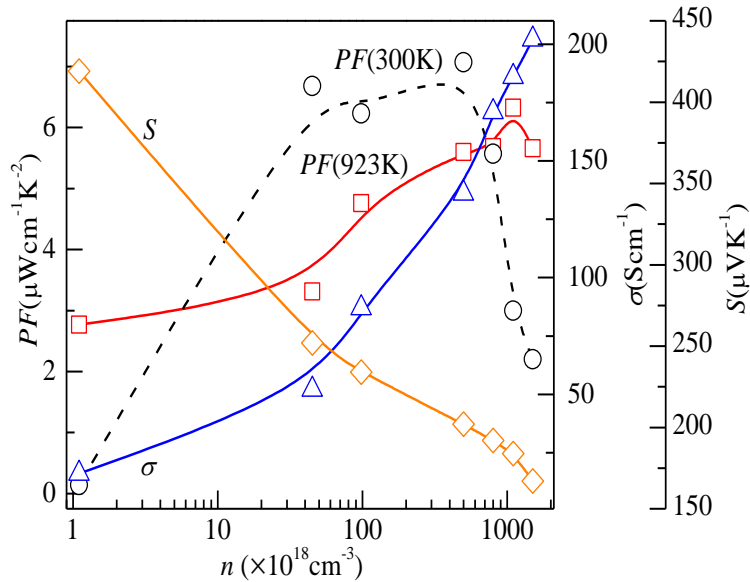


图 4-10 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的电学性能随载流子浓度变化关系

Fig.4-10 Electrical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ as a function of carrier concentration

图4-11为 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的热输运特性随温度变化关系。从图4-11 a)样品比热容随温度变化关系曲线中可看出, 实验所测得的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 比热容 $C_p = 0.24$ - $0.27\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 与Dulong-Petit公式 ($C_p = 24.9/M$, M 为平均原子质量) 计算结果 $C_p = 0.245\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 接近。图4-11 b)为样品的热扩散系数随温度变化关系, 300K时未掺杂BiCuSeO的热扩散系数为 $0.38\text{mm}^2\text{s}^{-1}$, 随温度升高至923K, 热扩散系数逐渐下降至 $0.21\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的热扩散系数随着Ba掺杂量的增加而增大, 300K时 $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuSeO}$ 的热扩散系数为 $0.56\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 。由以上热扩散系数、比热容和密度根据关系式 $\kappa_{tot}=DC_p\rho$ 计算得 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的总热导率随温度变化关系如图4-9 c)所示。300K时BiCuSeO的本征热导率为 $0.55\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 随着温度升

高至923K，热导率逐渐降低至 $0.35\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。与其它性能优异的传统热电材料，如 Bi_2Te_3 ($\kappa \sim 1.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[7-15]、 PbTe ($\kappa \sim 2.5\text{--}3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[18-21]和方钴矿 ($\kappa \sim 2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[27-31]相比，BiCuSeO具有相当低的热导率。

样品总热导率由电子热导率和晶格热导率构成，根据式 (3-2) 计算得 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的电子热导率随温度变化关系如图4-10 e)所示，其中 L 为洛伦兹因子，由Seebeck系数根据式 (3-3) - (3-6) 拟合得到，结果如图4-10 d)所示。由图可见电子热导率随Ba掺杂量的增多而增大，未掺杂BiCuSeO的电子热导率为 $0.05\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ， $x=0.15$ 时电子热导率提高至 $0.48\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，因为Ba掺杂使空穴载流子数目急剧增多，这些空穴载流子均对电子热导率有贡献。从总热导率中减去电子热导率即得到晶格热导率，如图4-11 f) 所示，可见BiCuSeO的总热导率主要由其晶格热导率贡献。300K时未掺杂BiCuSeO的晶格热导率为 $0.52\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，随着温度的升高逐渐降低为 $0.32\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ @923K。

理论上，晶格热导率 κ_{lat} 可以通过式 (4-2) 计算：

$$\kappa_{lat} = \frac{1}{3} C_v v_a l \quad (4-2)$$

其中 C_v 是定容比热， l 是声子自由程， v_a 是平均声速，定义如下：

$$v_a = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3} \right] \right)^{-1/3} \quad (4-3)$$

v_l 是纵波声速，为 3290m/s ， v_s 是横波声速，为 1900m/s ^[179]。 l 取最小值，即原子间距（在 BiCuSeO 中约为 $\sim 3.0 \text{ \AA}$ ）时所估算出的 κ_{lat} 为最小晶格热导率。由式 (4-2) 和 (4-3) 算出 300K 时最小晶格热导率 κ_{lat} 为 $0.47\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而本文实验得到室温下 BiCuSeO 的晶格热导率为 $0.52\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，与这一理论最小值十分接近。

BiCuSeO 的低本征晶格热导率与其原子间结合力和原子的电子结构密切相关。材料中原子间结合力弱（又可称为材料具有“软”化学键）可导致材料中声子传输较慢，晶格热导率低；原子间结合力弱亦可导致材料具有较低的硬度和较小的杨氏模量。所以人们认为杨氏模量小的材料通常具有较低的晶格热导率^[179]。经测量，BiCuSeO 的声速和杨氏模量（分别为 2107ms^{-1} 、 76.5GPa ）均低于其它氧化物，如 $\text{Ba}_2\text{YbAlO}_5$ (2901ms^{-1} 、 109.4GPa)、 BaDyAlO_5 (3078ms^{-1} 、 116.5GPa) 和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (3832ms^{-1} 、 234.3GPa)，因而 BiCuSeO 的晶格热导率也比后三者（分别为 $1.4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $1.8\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $2.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）低^[180]。除化学键的强度外，化学键的非谐性程度也对材料的热导率有很大影响。化学键的非谐性使晶体中发生声子-声子倒逆过程，产生热阻，非简谐性强则热阻大。材料的 Gruneisen 常数 (γ) 可反应声子在晶格中非谐性程度^[181]。采用式 (4-4) 计算

BiCuSeO 的 Gruneisen 常数^[166]。

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \nu_p}{2 - 3\nu_p} \right) \quad (4-4)$$

其中 ν_p 是泊松比，可根据式 (4-5) 计算得到。

$$\nu_p = \frac{1 - 2(\nu_s / \nu_l)^2}{2 - 2(\nu_s / \nu_l)^2} \quad (4-5)$$

将纵向和横向声波速度 ν_l 和 ν_s 代入式 (4-5)，得到 BiCuSeO 的 Gruneisen 常数约为 1.5，这是一个较大的数值，说明 BiCuSeO 晶格的非谐性较强。

与 BiCuSeO 相似，AgSbTe₂ 也具有低的本征热导率和大 Gruneisen 常数 (2.05)。AgSbTe₂ 大的 Gruneisen 常数和强非谐性是由于 *sp* 杂化轨道中未成键孤对电子的存在引起的^[182]，而这些未成键的孤对电子来自于 Sb 原子的价层，它们使 Sb 原子周围产生了电子云和非线性排斥力，即非谐性^[182]。同样作为 *v* 族元素，Bi 具有比 Sb 大的原子半径，所以 Bi 原子具有比 Sb 原子大的价层和电子云，因此对于含 Bi³⁺ 的化合物，Bi 的孤对电子可能会引起电子密度更加不对称，其化合物也应具有强非谐性和大 Gruneisen 常数以及低热导率。

总而言之，BiCuSeO 具有低晶格热导率的原因包括以下几点：(1) BiCuSeO 的化学键强度较弱 (杨氏模量为 $E=76.5\text{GPa}$)；(2) 化学键非谐性较强 (Gruneisen 系数为 $\gamma=1.5$)；(3) BiCuSeO 具有层状晶体结构，原子层间可以约束和散射声子；(4) BiCuSeO 的构成原子具有较大的平均原子质量。这些特性都满足 Clarke 等人^[170]提出的获得较低热导率的条件——“软”化学键以及重原子条件，即化学键结合力弱、摩尔质量大、晶体结构复杂的化合物中更易得到较低的晶格热导率。

随着 Ba 掺杂量的增加，Bi_{1-x}Ba_xCuSeO 的晶格热导率逐渐降低， x 由 0 增加至 0.15 时，Bi_{1-x}Ba_xCuSeO 的室温晶格热导率由 $0.52\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降低至 $0.31\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。在 Ba 掺杂的 BiCuSeO 中，由于 Ba 杂质在晶格结构中造成了点缺陷，增强了声子散射，因而晶格热导率随着 Ba 掺杂量的增多而降低。这与 Ca^[166] 和 Sr^[168] 掺杂 BiCuSeO 中所观察到的现象一致。晶格热导率随着 Ba 掺杂量的降低可以用 Callaway 模型进一步解释如下：一方面，点缺陷对声子的散射来源于杂质原子和基体原子的质量差 (Ba 的原子质量为 137.33amu 而 Bi 的原子质量为 208.98amu ，原子质量差为 71.65amu)；另一方面，杂质离子和基体离子尺寸差异 (Ba²⁺ 的离子半径为 1.34\AA ，Bi³⁺ 的离子半径为 0.96\AA ，离子尺寸差为 0.38\AA) 会引起原子间耦合力不同，从而造成晶格中的应力场起伏，也对声子起到散射作用。

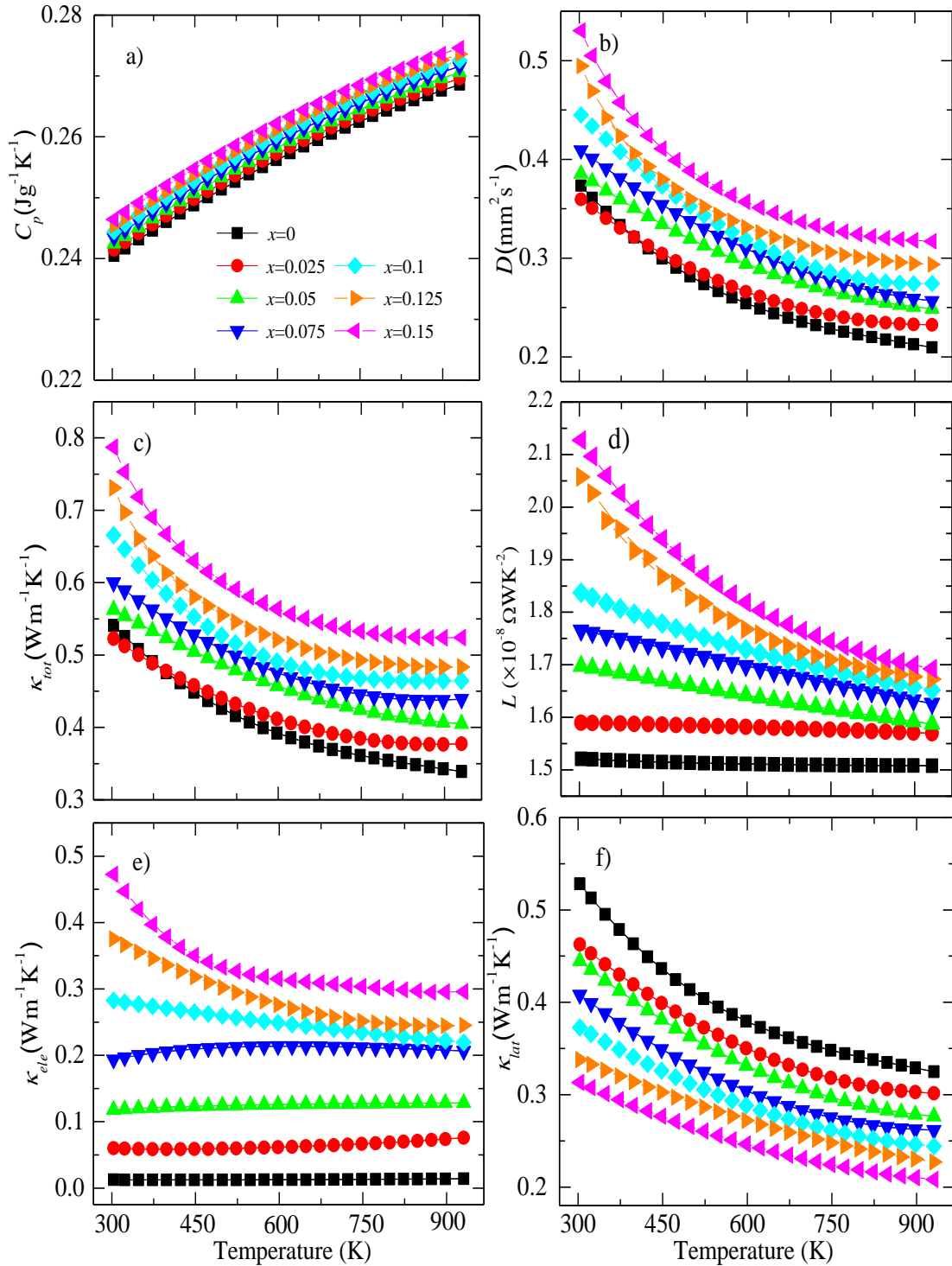

 图 4-11 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的热输运特性随温度变化关系

Fig.4-11 Thermal transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ as a function of temperature
 a) specific heat compacity, b) thermal diffusivity, c) total thermal conductivity, d) Lorenz number, e) electronic thermal conductivity, f) lattice thermal conductivity

此外，本文采用球磨细化晶粒结合放电等离子体烧结方法，获得了晶粒尺寸较小（200-400nm）的块体材料。根据文献报道，在未经球磨细化晶粒的BiCuSeO中，室温下晶格热导率为 $0.95\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而本文BiCuSeO的室温晶格热导率为 $0.55\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。因为小晶粒尺寸使块体材料中具有更多的晶界，增强了声子散射，使热导率具有较低数值。

一般情况下，晶粒尺寸减小会引入更多的晶界，这些晶界在增强声子散射的同时也会增强载流子的散射，使 ZT 值的提高程度受限。而本章所制备的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 载流子迁移率较低，载流子的平均自由程比晶粒尺寸小得多；与载流子相比，声子的波长分布范围更宽。所以，块体材料中尺寸与声子波长相当的晶粒在界面处会选择性的对声子产生强烈散射；适度的减小晶粒尺寸至几微米或几百纳米可以有效的散射中-长波声子，同时不会加剧载流子的散射，因而保证晶格热导率降低而电导率不受影响。

通过以上电、热输运参数，由式 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 计算得到 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的 ZT 值随温度变化关系如图4-12所示。所有样品的 ZT 值均随着温度的升高而增大。在923K时， ZT 值随着Ba掺杂量的增加而提高， $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的 ZT 值最高，为1.1，这一值甚至可与金属类热电材料，如SiGe、CoSb₃和Mg₂Si等相媲美。表4-1所示为 $ZT>0.5$ 的氧化物热电材料。本文所得到的这一结果是首次在多晶氧化物热电材料中获得大于1的 ZT 值。

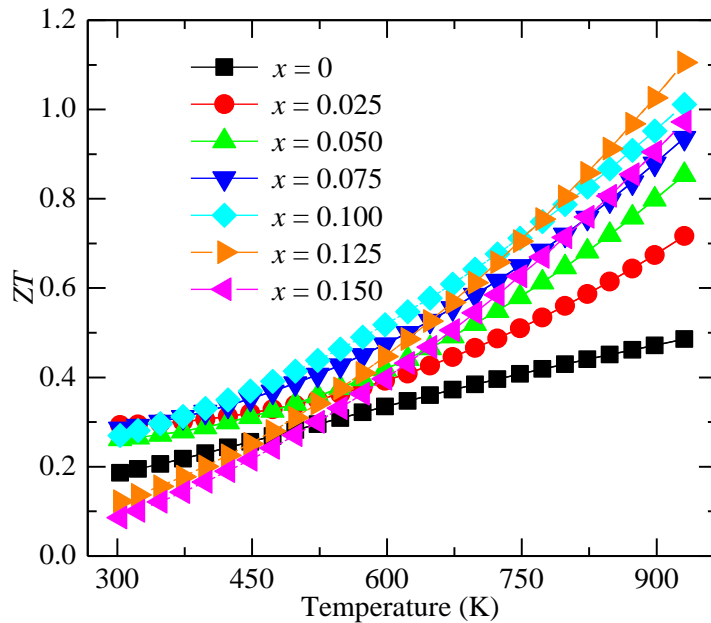


图 4-12 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的 ZT 值随温度的变化关系
Fig.4-12 ZT of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ as a function of temperature

表4-1 $ZT > 0.5$ 的氧化物热电材料
Table4-1 Oxide thermoelectric materials with $ZT > 0.5$

类型	材料	年份	温度(K)	ZT
p	NaCo ₂ O ₄ 单晶 ^[183]	2001	800	1
	NaCo ₂ O ₄ 多晶 ^[184]	2003	955	0.8
	Ca ₃ Co ₄ O ₉ 单晶晶须 ^[185]	2000	≥ 873	1.2-2.7
	Bi ₂ Sr ₂ Co ₂ O _y 晶须 ^[186]	2002	973	1.2
	Bi _{1-x} Ba _x CuSeO多晶(本文)	2012	923K	1.1
n	Zn _{0.96} A _{10.02} Ga _{0.02} O多晶 ^[187]	2008	1273	0.65

由图4-13所示 ZT 值与载流子浓度的关系可见, 300K时, 载流子浓度的增大未使 ZT 值显著提高, 在载流子浓度超过 10^{21}cm^{-3} 后, ZT 值反而比未掺杂样品降低, 结合图4-10功率因子与载流子浓度关系以及图4-11 c)总热导率结果分析, 300K时 ZT 值在大载流子浓度处的降低主要是由于总热导率增大导致的。在923K时, ZT 值随着载流子浓度的增大而大幅度提高, 在 $n=1.1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 时达到极值; 载流子浓度继续增加至 $2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 时, ZT 值降低。Zou等人^[188]使用第一性原理结合BoltzTraP程序计算了BiCuSeO的热电性能, 跟据理论计算, Bi位置二价金属掺杂 $x=0.125$ 时 ZT 值为 $1.32@1000\text{K}$, 与本文实验所得到的 ZT 值接近。

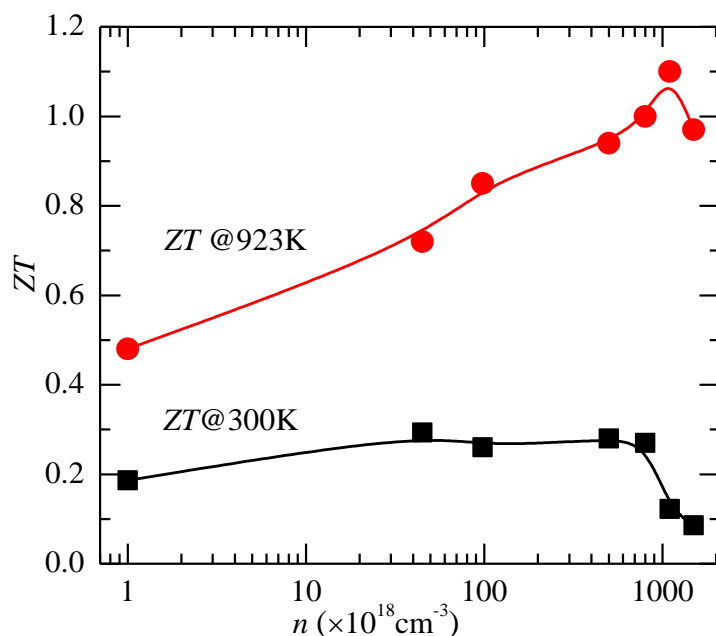


图 4-13 Bi_{1-x}Ba_xCuSeO 的 ZT 值随载流子浓度的变化关系

Fig.4-13 ZT of Bi_{1-x}Ba_xCuSeO as a function of carrier concentration

4.4 Ba 掺杂 BiCuSeO 的热电性能稳定性

图4-14所示为BiCuSeO在氩气中以及空气中的热失重分析以及差热分析曲线。从中可见，无论在氩气气氛保护下还是在空气中，在测试过程中样品无增重或失重，无吸热、放热峰；说明BiCuSeO在室温至923K的温度范围内没有分解和氧化。由于含有氧元素，BiCuSeO材料与其它非氧化物热电材料相比具有更好的热稳定性。

为了表征Bi_{1-x}Ba_xCuSeO样品在中温范围长期服役的热电性能稳定性，将Bi_{1-x}Ba_xCuSeO (x=0.05, 0.125和0.15) 三个样品封于真空管中，在923K保温168h后，再次表征其热电性能，结果如图4-15所示。特别说明，图中(A)表示经过保温处理后的样品。在923K持续放置7天之后，三个样品的热电性能无衰减，再次说明了它们具有良好的热稳定性。

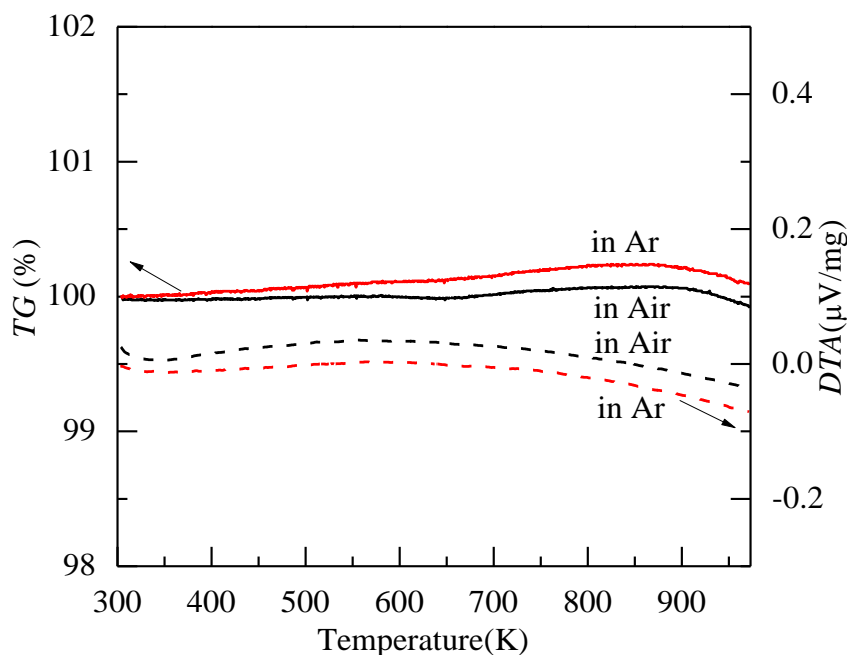


图 4-14 BiCuSeO 在氩气和空气中测试的 TG 和 DTA 曲线

Fig.4-14 TG curves and DTA curves of BiCuSeO measured in argon and air

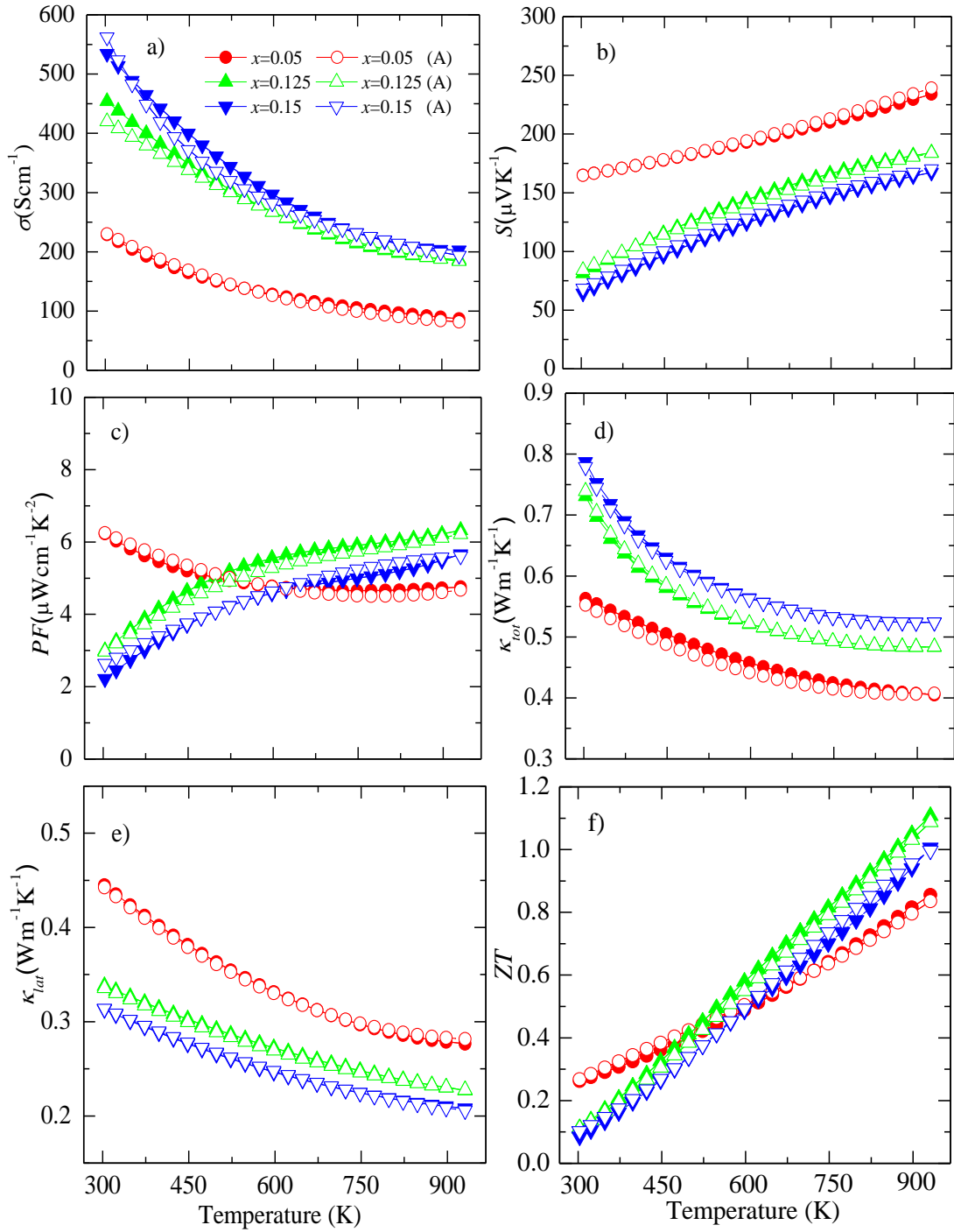

 图4-15 923K保温168h前后 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的热电性能随温度变化关系

Fig.4-15 Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ before and after soaking at 923K for 168h
 a) electrical conductivity, b) Seebeck coefficient, c) power factor, d) total thermal conductivity,
 e) lattice thermal conductivity, f) ZT

4.5 本章小结

本章系统研究了 Ba 掺杂对 BiCuSeO 的晶体结构、输运特性和热电性能的影响规律及机制，并考察了 Ba 掺杂 BiCuSeO 的热稳定性，主要结论如下：

(1) 采用两步固相反应与放电等离子体烧结相结合的方法制备出晶粒尺寸 200~400nm、纯相 Ba 掺杂 BiCuSeO 热电材料 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$)。

(2) Ba 掺杂对 BiCuSeO 电性能有显著影响，随 Ba 掺杂量增加，载流子浓度增大，迁移率减小，电导率升高；而 Seebeck 系数随 Ba 掺杂量增加而减小，导致功率因子随 Ba 掺杂量的增加先升高而后降低，当 Ba 掺杂量为 $x=0.125$ 时，功率因子达到最大值，在 923K 为 $6.33\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

(3) Ba 掺杂量增加，电导率升高，导致 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的电子热导率 ($\kappa_{ele}=L\sigma T$) 增大；Ba 和 Bi 原子质量和尺寸不同引起声子散射增强，导致晶格热导率减小。电子热导率增加的幅度大于晶格热导率的减小，因此热导率随 Ba 含量增加而增大。

(4) ZT 值随着 Ba 掺杂量的增加而提高，当 Ba 掺杂量为 $x=0.125$ 时， ZT 值最大，为 $1.1@923\text{K}$ ；Ba 掺杂量继续增加， ZT 值呈下降趋势。Ba 掺杂 BiCuSeO 经 923K 保温 168 小时后，热电性能无明显变化，呈现出良好的热稳定性。

第5章 Ba 掺杂 BiCuSeO 热电材料的织构化改性

5.1 引言

在第4章中,采用Ba掺杂提高了BiCuSeO的载流子浓度和电导率,使 ZT 值提高到了1.1。重掺杂后由于晶格畸变对载流子的散射和载流子间的散射加剧,载流子的弛豫时间变短,迁移率降低到 $1\text{-}2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。由于BiCuSeO具有层状晶体结构,由导电层 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 和绝缘层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 沿着 c 轴交叠而成,所以热电输运特性为各向异性。在沿层状结构的方向,载流子迁移率较高,而在垂直于层状结构的方向载流子由于受到层间散射,迁移率低。BiCuSeO这一特点与 Bi_2Te_3 和 CaCoO_3 相似,后两者均具有层状结构。研究者们利用 Bi_2Te_3 ^[189]和 CaCoO_3 ^[190]的各向异性,通过诱发织构提高载流子迁移率,进一步改善了热电性能^[191,192,196-198]。本章在Ba掺杂提高BiCuSeO载流子浓度的基础上,选用Ba掺杂量最优的成分 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$,通过热锻诱发织构,提高载流子迁移率,进一步改善其电性能,提高 ZT 值。研究了热锻对 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 组织结构及热电性能的影响规律及机制。

5.2 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的热锻与织构演化

为研究织构的演化以及织构程度与热电性能的关系,对 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 分别进行了3次热锻。热锻之前以及热锻1、2、3次之后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的照片如图5-1所示。为了简明起见,未经热锻的样品和经过1、2、3次热锻的样品分别命名为0T、1T、2T和3T。相应的,垂直于压力方向测试的样品命名为 $x\text{T-}\perp$ (沿圆柱形样品的径向),平行于压力方向测试的样品命名为 $x\text{T-}\parallel$ (沿圆柱形样品的轴向),如图5-2所示,其中 x 为经过热锻的次数。例如,2T- \perp 为经过二次热锻的样品垂直于压力方向的性能。

图5-3 a)、b)和c)分别为热锻不同次数之后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 垂直于压力方向的XRD图、XRD图的局部放大和Lotgering因子。图5-3 a)中所有衍射峰均与ZrSiCuAs晶体衍射峰吻合,没有出现杂质第二相的衍射峰。说明在热锻处理后, $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 一直保持单相。热锻后,衍射峰强度发生了显著的变化,如图5-3 b)可见,热锻次数越多(00 l)晶面对应的衍射峰越强,说明随着热锻次数增多,样品沿(00 l)方向的择优取向增强。热锻之前,主衍射峰为(102)晶面对应的衍射峰,而经过2次热锻之后,(00 l)晶面的衍射峰成为主衍射峰。

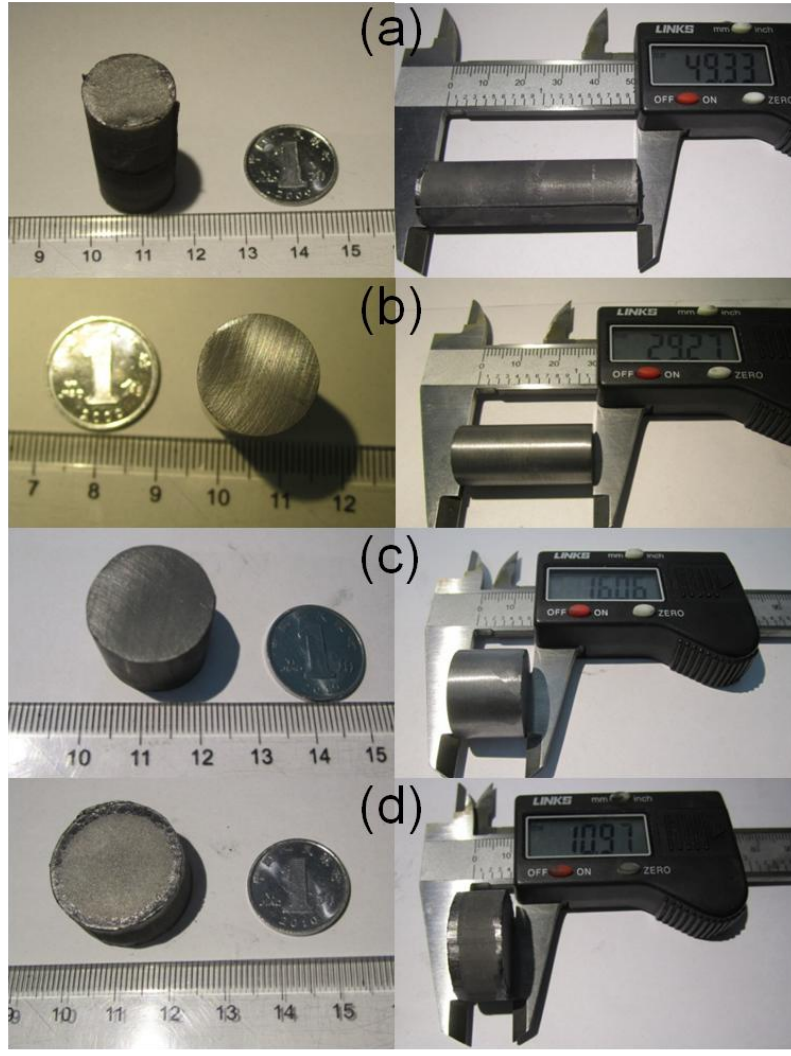


图 5-1 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 经不同次数热锻后的照片

Fig.5-1 Photos of $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ after hot forging for different times

a) as-synthesized sample (0T), b) 1 time (1T), c) 2 times (2T), d) 3 times (3T)

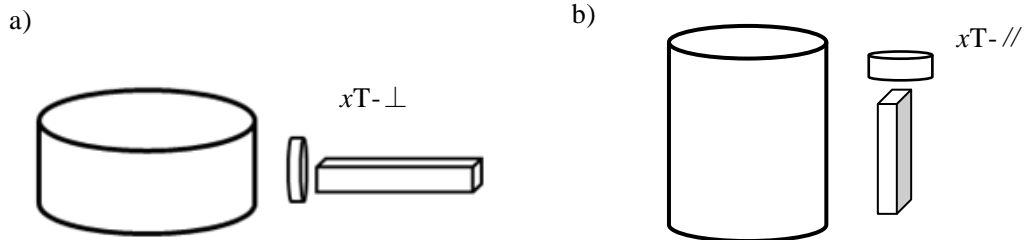


图 5-2 切割方向示意图

Fig.5-2 Scheme of cutting directions

a) perpendicular to the pressure, b) parallel to the pressure

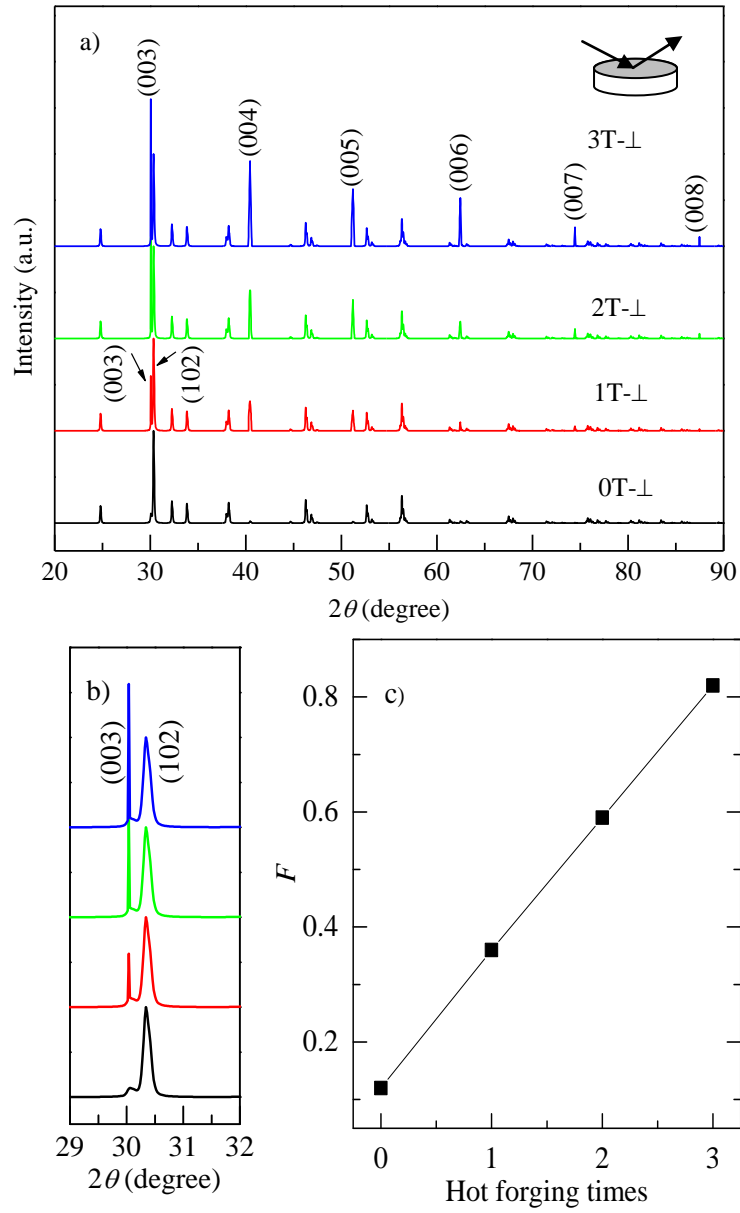


图 5-3 织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的 XRD 图及 Lotgering 因子
 Fig.5-3 XRD patterns and Lotgering factor of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$
 a) XRD patterns of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$, b) magnification of a),
 c) Lotgering factor as a function of hot forging time

(00 l) 晶面择优取向的程度可由 Lotgering 因子 (F) 表征, 计算过程如下:

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (5-1)$$

$$P_0 = \frac{I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (5-2)$$

$$P = \frac{I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (5-3)$$

其中 $I(00l)$ 和 $I(hkl)$ 分别是织构化样品 XRD 图中 $(00l)$ 晶面和 (hkl) 晶面的衍射峰强度。而 $I_0(00l)$ 和 $I_0(hkl)$ 分别是无织构样品的 XRD 图中 $(00l)$ 晶面和 (hkl) 晶面的衍射峰强度。本文中, $I_0(hkl)$ 和 $I_0(hkl)$ 数值采用 (PDF#82-0464) 卡片中数据。根据式 (5-1) - (5-3) 计算得到, 随着热锻次数增加, 样品的 Lotgering 因子逐渐增大, 分别为 0.12 (0T- \perp)、0.36 (1T- \perp)、0.59 (1T- \perp) 和 0.82 (3T- \perp), 如图 5-3 c) 所示, 再次说明织构化程度随着热锻次数增多而增强。

图 5-4、5-6 和 5-7 为织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的微观组织结构分析, 图 5-5 为热锻过程示意图。图 5-4 a)、e)、h) 和 k) 所示分别为 0T- \perp 、1T- \perp 、2T- \perp 和 3T- \perp 样品的带衬度形貌, 从中测量出晶粒尺寸分布情况如图 5-4 b)、f)、i) 和 l) 所示。在垂直于压力方向上, 未经过热锻的样品中, 晶粒尺寸分布于 $1\mu\text{m}$ 以下, 多数为 200-400nm; 随着热锻次数增加, 晶粒尺寸逐渐增大, $1\mu\text{m}$ 以上的晶粒逐渐增多, 三次热锻后 $1\mu\text{m}$ 以上的晶粒占 50% 以上。推测其原因如图 5-5 所示: 在热锻过程中, 晶粒受到外加的压力时趋向于沿着“板状”的方向排布, 导致垂直于压力方向上晶粒尺寸变大。图 5-4 c)、g)、j)、m) 为垂直于压力方向上样品的 Z 欧拉图, 其中红色、绿色和蓝色分别表示 $(00l)$ 、 (010) 和 (110) 晶面。未经过热锻的样品中各色晶粒的数目接近, 红色稍多, 说明未经过热锻的样品中晶粒几乎全部是随机取向的, 但其中很少一小部分晶粒发生微弱的 $(00l)$ 择优取向; 这是由于 BiCuSeO 具有层状结构, 而具有层状晶体结构的粉末在热压成型中受到压力时易于发生择优取向。^[199-201] 随着热锻次数的增多, Z 欧拉图中红色晶粒增多, 蓝色和绿色晶粒减少, 说明热锻次数增加, $(00l)$ 层状结构方向的择优取向增强。一次热锻后大部分晶粒都变为 $(00l)$ 取向, 而三次热锻后 Z 欧拉图中已经无蓝色和绿色颗粒, 几乎在所有晶粒中, $(00l)$ 晶面都沿着压力的方向堆叠。图 5-4 d) 和 n) 样品的反极图也反应了同样的信息。

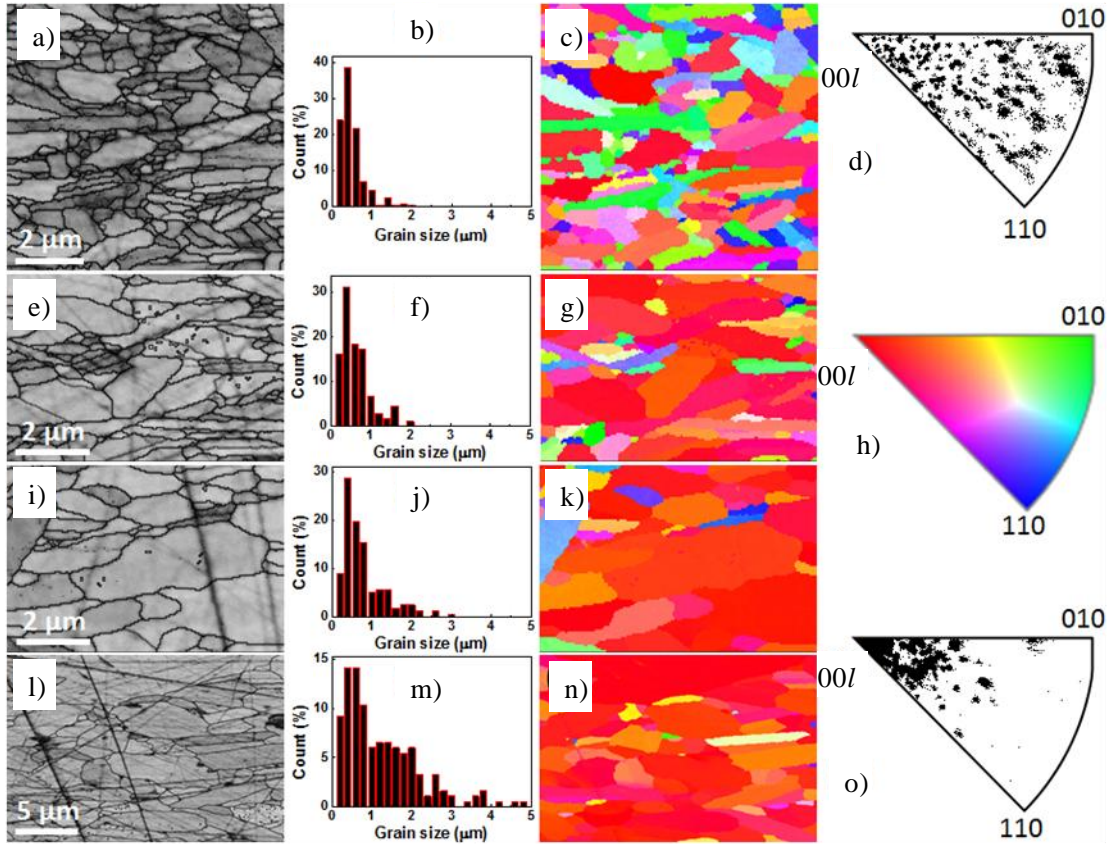


图 5-4 结构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的带衬度图、晶粒尺寸分布图、Z-欧拉图和反极图
Fig.5-4 Band contrast images, grain size distribution, Z-Euler images and inverse polefigures of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$

- a), e), i), l) band contrast images of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively,
b), f), j), m) grain size distribution of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively,
c), g), k), n) Z-Euler images of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively,
d), o) inverse polefigures of 0T- \perp and 3T- \perp samples, h) color key

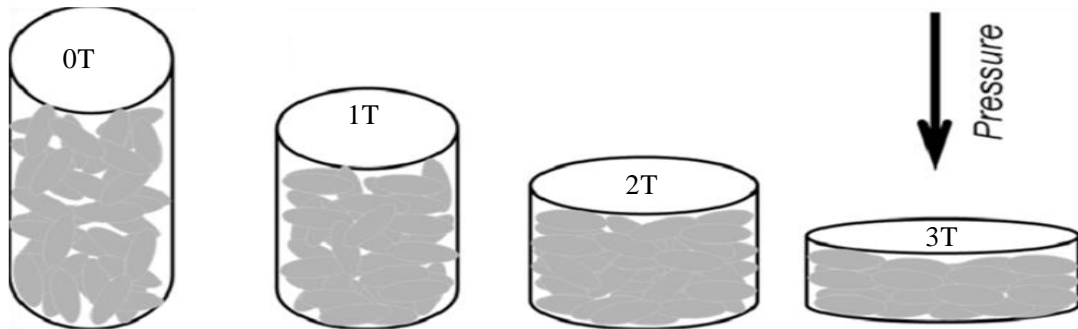


图 5-5 热锻过程示意图
Fig. 5-5 The scheme of hot-forging process

图 5-6 所示为样品的 X-、Y-、全欧拉图和极图。由图 5-6 a-c) 可见, 在 0T- \perp 样品中, 晶粒随机取向, 样品几乎为各向同性, 其中只存在微弱的 (001) 方向择优取向, 与 Z 欧拉图结果一致。热锻后 X 和 Y 欧拉图中都没有红色颗粒, 从极图中也可以看到随着热锻次数增加, 样品内部颗粒的取向逐渐集中到 (001) 方向。图 5-7 为较大区域内 3T- \perp 样品的带衬度图、欧拉图和反极图。可以看到 X 欧拉图中没有红色颗粒, 而 Z 欧拉图几乎全部为红色颗粒。结合反极图再次清楚地表明, 3 次热锻后样品内部的晶粒在垂直于热锻压力方向上产生了强织构。

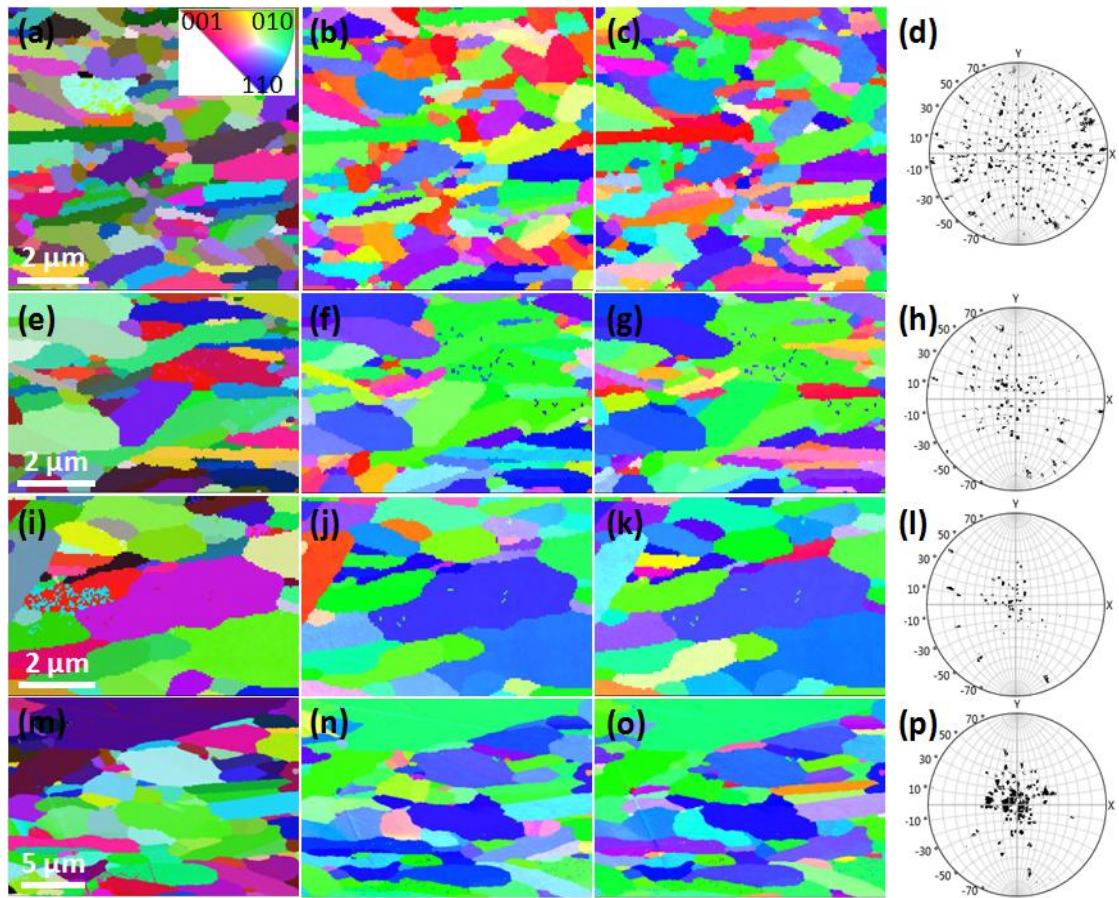


图 5-6 织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的欧拉图和极图

Fig.5-6 Euler images and pole images of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$

- a), e), i), m) all-Euler images of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively,
 b), f), j), n) X-Euler images of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively,
 c), g), k), o) Y-Euler images of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively,
 d), h), l), p) pole images of 0T- \perp , 1T- \perp , 2T- \perp and 3T- \perp samples, respectively

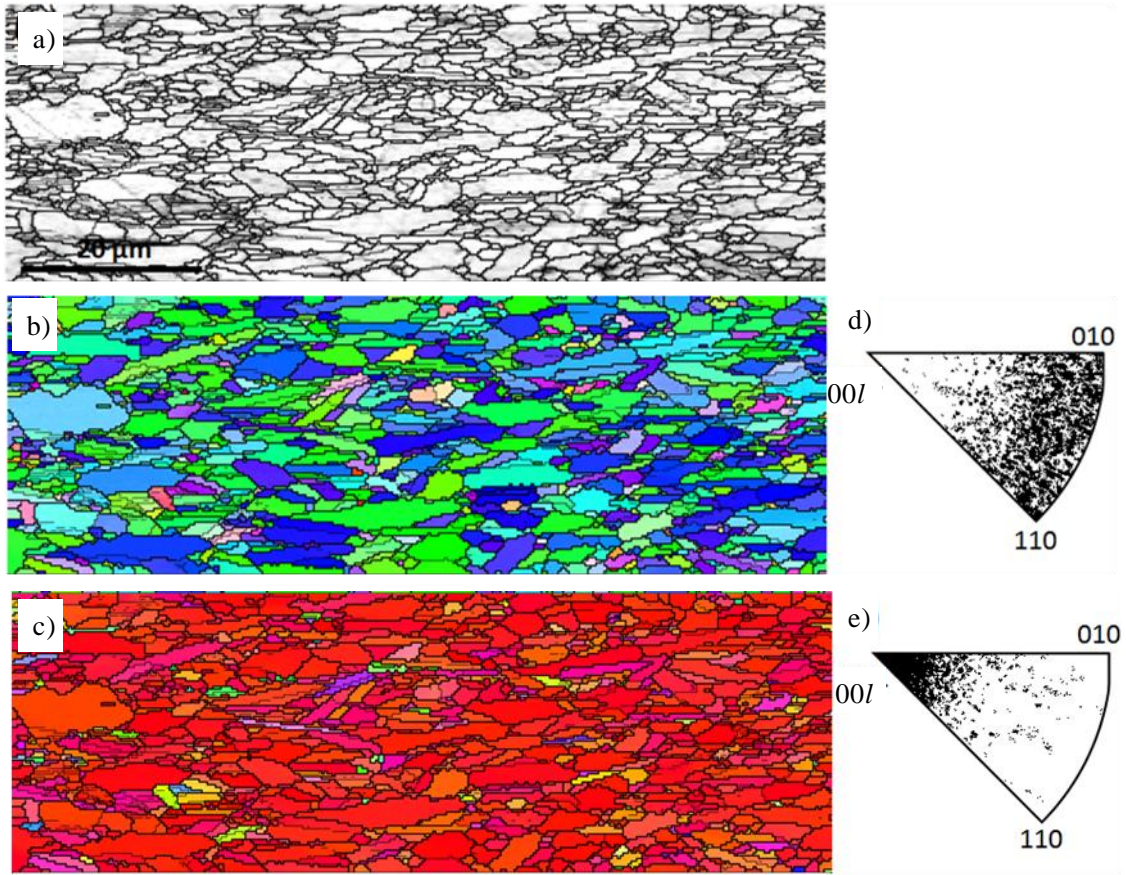
图 5-7 经 3 次热锻后织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的欧拉图和反极图

Fig.5-7 The Euler image and inverse pole image of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ after 3 times hot forging

a) band contrast image, b) X-Euler image, c) Z-Euler image

d) inverse pole image along X direction, e) inverse pole image along Z direction

5.3 织构化对 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 热电性能的影响

由 Hall 效应测试可得, 在垂直和平行于热锻压力方向, $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的载流子浓度均约为 10^{21}cm^{-3} , 并且载流子浓度不随热锻次数增多而改变, 这是由于所有样品的 Ba 掺杂量均相同, 因而它们的空穴载流子数目相同, 热锻并未向样品中引入载流子。图 5-8 为织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 在平行和垂直于压力两个方向上载流子迁移率随着热锻次数的变化, 由图可见, 在垂直于热锻压力方向上 ($xT\perp$), 载流子迁移率随着热锻次数增多而逐渐提高, 由未经过热锻 ($0T\perp$) 时的 $2.58\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 提高到热锻三次之后 ($3T\perp$) 的 $4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。反之, 平行于热锻压力方向上, 样品的载流子迁移率随着热锻次数的增多而逐渐降低, 由未经过热锻 ($0T\parallel$) 时的 $2.39\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 降低到热锻三次之后 ($3T\parallel$) 的 $1.8\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

\parallel) 的 $0.96\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。Ohtani 等人^[202]研究发现, BiCuSeO 的载流子迁移率 μ 与 $T^{2/3}$ 成正比, 说明在 BiCuSeO 中晶格散射是载流子散射的主要方式。晶体中的 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层为载流子提供了传输通道, 沿此通道传输时载流子被散射的几率较小, 而在其它方向传输时载流子被严重散射。热锻使晶粒择优取向之后, 沿着层状结构方向这种通道加长、数量增多, 因而载流子的晶格散射减弱, 弛豫时间延长, 迁移率提高。

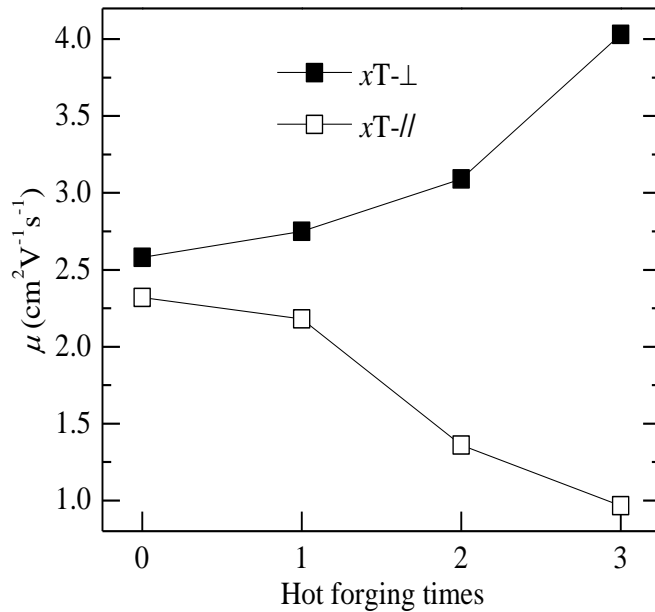


图 5-8 织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的载流子迁移率与热锻次数的关系

Fig.5-8 Carrier mobility of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ as a function of hot forging time

图 5-9 所示为织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 样品在垂直和平行于压力两个方向的电学性能随温度变化关系。由图 5-9 a)可见, 未经热锻的样品在垂直和平行于热锻压力方向上电导率数值相近, 室温下分别为 454Scm^{-1} ($0T-\perp$) 和 409Scm^{-1} ($0T-\parallel$)。并且样品在两个方向上均表现出金属的导电特性, 即电导率随着温度升高而降低, 在 923K 时 σ_{\perp} 和 σ_{\parallel} 分别降低为 187Scm^{-1} 和 168Scm^{-1} 。随着热锻次数的增加, 电导率的各向异性增强。垂直于热锻压力方向上样品电导率逐渐升高, 室温时经过一次热锻后样品的 σ_{\perp} 升高至 317Scm^{-1} ($1T-\perp$), 三次热锻后 σ_{\perp} 升高至 709Scm^{-1} ($3T-\perp$), 与未经热锻样品相比提高了 2.8 倍。相反, 平行于热锻压力方向上的电导率随着热锻次数的增加而下降。室温下经过一次热锻后样品的 σ_{\parallel} 下降至 0.96Scm^{-1} ($1T-\parallel$), 三次热锻后 σ_{\parallel} 下降至 0.6Scm^{-1} ($3T-\parallel$), 为未经热锻样品的 36%。由于热锻未改变载流子浓度, 热锻所引起的电导率改变均由载流子迁移率的变化而引起。与上文的微观组织

结构表征及 Hall 效应测试结果一致，在垂直于热锻压力方向热锻次数越多样品沿层状结构择优取向越强，载流子迁移率越大，因此电导率随着热锻次数增加而升高；相反，在平行于热锻压力方向上热锻次数越多样品垂直于层状结构择优取向越强，载流子迁移率越小，因而电导率随着热锻次数增多而减小。此外，三次热锻后垂直于热锻方向上电导率的增加仍未达到饱和，若进一步增加热锻次数，电导率仍然有提高的空间。

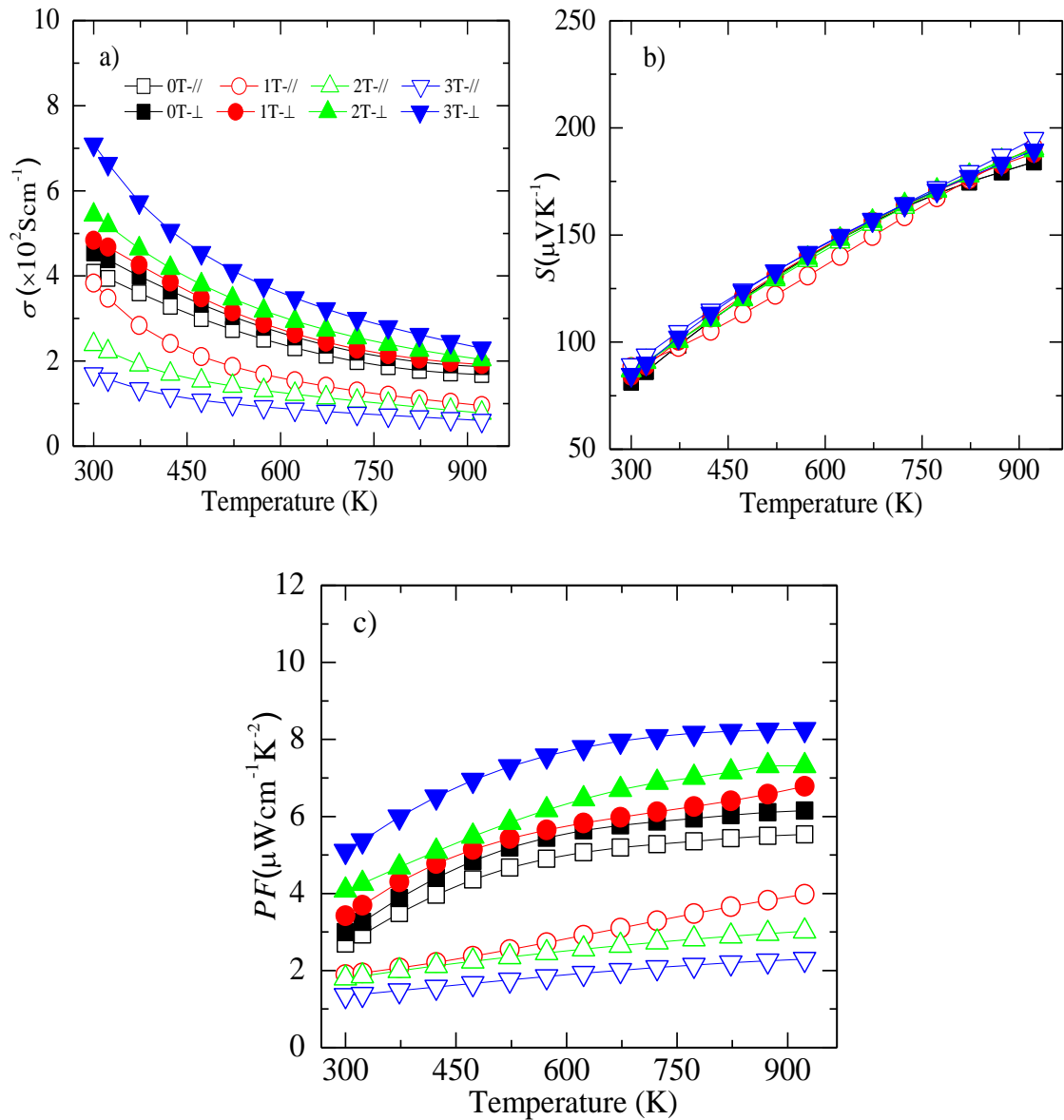


图 5-9 组织化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的电学性能随温度变化关系

Fig.5-9 Electrical properties of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ as a function of temperature

a) electrical conductivity, b) Seebeck coefficient, c) power factor

从图 5-9 b)可见, $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的 Seebeck 系数不随热锻次数而改变, 并且 Seebeck 系数为各向同性, 在垂直和平行于热锻压力方向上数值相同, 室温下约为 $85\mu\text{V K}^{-1}$, 923K 时提高至 $190\mu\text{V K}^{-1}$ 。Bies 和 Radtke^[203]等人经计算和测试发现, 在晶体结构为各向异性的化合物中, Seebeck 系数是各向同性的。本论文实验所得结果与他们的结论一致。

结合以上电导率和 Seebeck 系数计算所得功率因子随温度变化关系曲线如图 5-9 c)所示。热锻之后, 在垂直于热锻压力方向上由于电导率升高, 同时 Seebeck 系数保持不变, 样品的功率因子有显著提高。923K 时功率因子由未经热锻样品的 $6.15\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}(\text{OT}-\perp)$ 提高至三次热锻后 $8.26\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}(\text{3T}-\perp)$, 提高了 34%。平行于热锻压力方向功率因子由 $5.54\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}(\text{OT}-//)$ 降低至 $2.29\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}(\text{3T}-//)$ 。

图 5-10 为织构化样品的热输运特性随温度的变化关系。由图 5-10 a)可见, 室温下, 无织构样品的热扩散系数约为 $0.47\text{mm}^2\text{s}^{-1}$, 并且各向同性。热锻后热扩散系数呈现各向异性, 垂直于热锻压力方向的热扩散系数显著高于平行于热锻压力方向。并且, 垂直于热锻压力方向上热扩散系数随着热锻次数增加而增大, 热锻三次后的热扩散系数增大至 $0.59\text{mm}^2\text{s}^{-1}(\text{3T}-\perp)$; 相反, 平行于热锻压力方向上热扩散系数随着热锻次数增多而降低, 三次热锻后降低为 $0.41\text{mm}^2\text{s}^{-1}(\text{3T}-//)$ 。材料的比热容为各项同性, 所以热锻对比热容无影响, 如图 5-10 b), 室温下 C_p 为 $0.245\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$, 随着温度升高该数值略有增大, 923K 时为 $0.273\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。由以上 D 和 C_p 值计算得样品的总热导率随温度变化关系曲线如图 5-10 c)所示。室温下, 垂直于压力方向上总热导率随着热锻次数的增多由 $0.75\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{OT}-\perp)$ 增大至 $0.9\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{3T}-\perp)$; 平行于压力方向上总热导率随着热锻次数的增多由 $0.71\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{OT}-//)$ 减小至 $0.64\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{3T}-//)$ 。为了考察电子热导率和晶格热导率对总热导率的贡献, 利用式 (3-2) 和 (3-3) 计算了洛伦兹因子、电子热导率和晶格热导率随温度变化关系, 结果如图 5-10 d)、e)和 f)所示。由图 5-10 e)可见, 垂直于热锻压力方向电子热导率随着热锻次数的增加而增大, 平行于热锻压力方向电子热导率随着热锻次数的增加而减小, 这与电导率的变化规律一致。由图 5-10 f)可知, 热锻前后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的总热导率主要由晶格热导率贡献, 晶格热导率与总热导率具有相同的变化规律, 在垂直于热锻压力方向上 κ_{lat} 随着热锻次数的增多由 $0.51\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{OT}-\perp)$ 增大至 $0.55\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{3T}-\perp)$, 平行于热锻压力方向上 κ_{lat} 随着热锻次数的增多由 $0.49\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{OT}-//)$ 减小至 $0.47\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(\text{3T}-//)$ 。

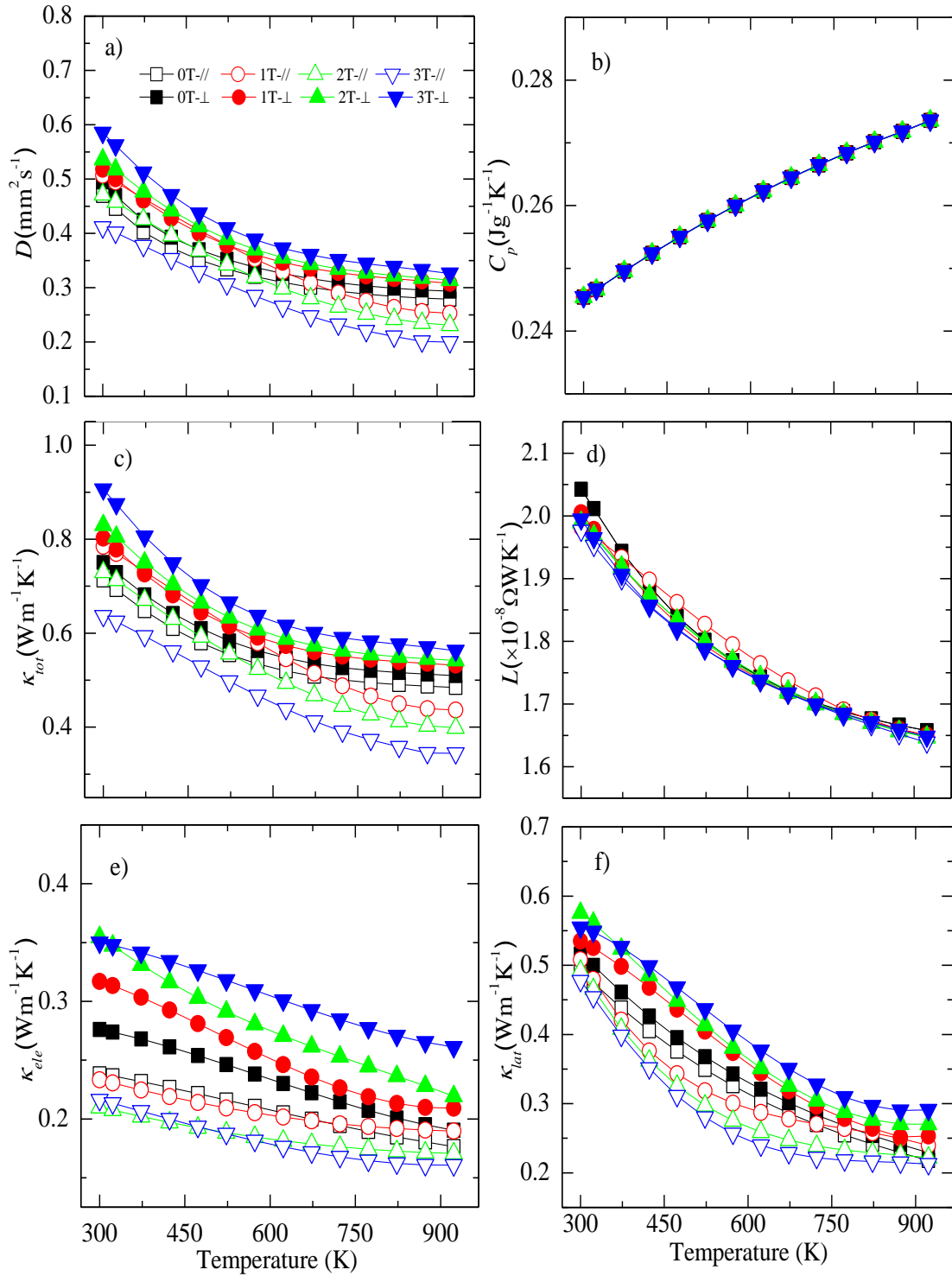

 图 5-10 织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的热输运特性随温度变化关系

 Fig.5-10 Thermal transport properties of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ as a function of temperature

a) thermal diffusivity, b) specific heat capacity, c) total thermal conductivity, d) Lorenz number, e) electronic thermal conductivity, f) lattice thermal conductivity

在热锻过程中输运特性的演化特性可以由以下两种机制来解释： BiCuSeO 具有层状的晶体结构，它由 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层沿着四方晶胞的 c 轴交叠而成。第一，这种层状结构使沿 c 轴方向载流子和声子层间散射更强，导致材料沿着 c 轴方向的电导率和热导率比沿着 a 、 b 平面的热导率低。第二，根据图 5-5，垂直于热锻压力方向上晶界数目减少，声子的晶界散射减弱从而提高了热导率；而平行于热锻压力方向上晶界数目增多，增加了声子的晶界散射，因而降低了热导率。采用热锻织构化调控 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的性能之后样品电导率增加，同时热导率也增加，前者对于提高热电优值有益而后者有害。所以最终热电优值的提高与否取决于二者的竞争控制。为分析织构演化过程中电导率与热导率提高或降低的程度，计算了热锻不同次数之后电导率与热导率的比值 $(\sigma/\kappa_{\text{tot}})$ ，结果如图 5-11 所示。垂直于热锻压力方向上， $\sigma_{\perp}/\kappa_{\text{tot}\perp}$ 随着热锻次数的增多而增大，说明电导率的提高幅度大于热导率的提高幅度。相比之下，平行于热锻压力方向上， $\sigma_{\parallel}/\kappa_{\text{tot}\parallel}$ 随着热锻次数的增多而减小，说明平行于热锻压力方向上电导率的降低幅度大于热导率的降低幅度。所以，在垂直于热锻压力方向上电导率的提高补偿了热导率提高，热锻织构化能够起到提高 ZT 值的作用；而平行于热锻压力方向上情况相反。

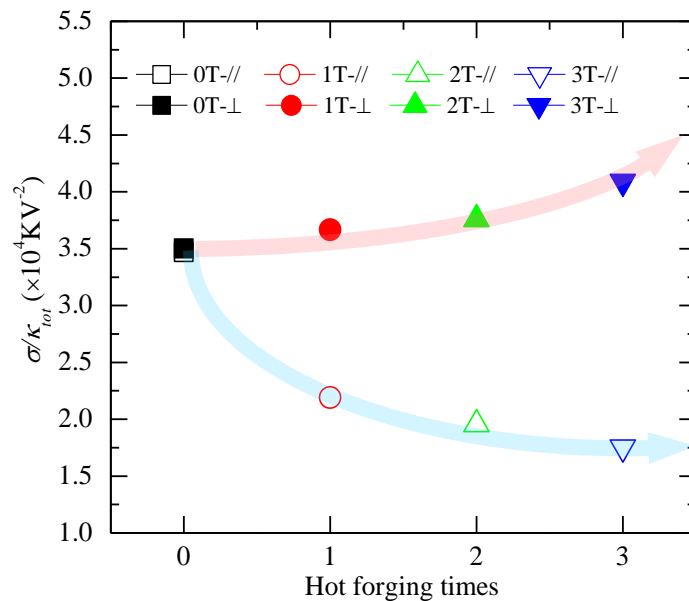


图 5-11 织构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的电导率与热导率比值随热锻次数变化关系

Fig.5-11 Ratio of electrical conductivity with thermal conductivity of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ as a function of hot forging time

结合以上电、热输运参数计算得到样品的 ZT 值随温度变化关系如图 5-12 所示。在垂直于热锻压力方向上，由于电导率的提高有效补偿了热导率提高，

ZT 值随着热锻次数的增加而逐渐提高；923K时，未经热锻 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的 ZT 值为1.1，三次热锻后，垂直于热锻压力方向（3T- \perp ） ZT 值提高至1.4。在目前所得到的氧化物热电材料中，这是最高的 ZT 值。在平行于热锻压力方向上，热导率的降低未能补偿电导率的降低， ZT 值随着热锻次数的增多而逐渐下降。

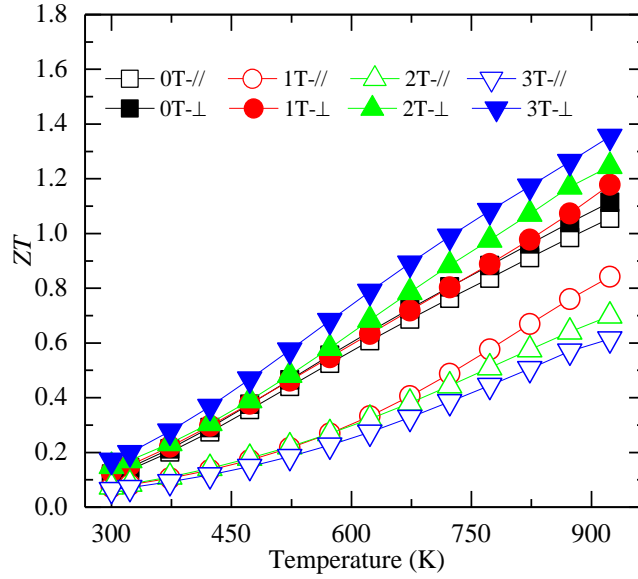


图 5-12 结构化 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 的 ZT 值随温度变化关系

Fig.5-12 ZT of textured $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ as a function of temperature

5.4 本章小结

本章研究了热锻对 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 材料的微观组织结构、输运特性和热电性能的影响规律及机制。主要结论如下：

（1）采用热锻方法在 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 中构建了（00 l ）结构。热锻次数增加，结构增强，热锻三次后 Lotgering 因子达到 0.82。

（2）热锻后载流子浓度和 Seebeck 系数无明显变化，但随热锻次数增加，垂直于热锻压力方向的迁移率（ μ_{\perp} ）提高，电导率（ σ_{\perp} ）升高，因而垂直于热锻方向功率因子（ PF_{\perp} ）提高，三次热锻后，923K 时 PF_{\perp} 达 $8.1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ；热锻次数增加，平行于热锻压力方向迁移率（ μ_{\parallel} ）降低，电导率（ σ_{\parallel} ）下降，导致平行于热锻压力方向功率因子（ PF_{\parallel} ）降低。

（3）热锻次数增加，垂直于热锻压力方向热导率（ κ_{\perp} ）提高，但 $\sigma_{\perp}/\kappa_{\perp}$ 提高，所以垂直于热锻压力方向的 ZT 值（ ZT_{\perp} ）提高，三次热锻后 923K 时 ZT_{\perp} 值达 1.4；平行于热锻压力方向热电性能呈现相反的变化规律，热导率（ κ_{\parallel} ）降低， $\sigma_{\parallel}/\kappa_{\parallel}$ 降低， ZT 值（ ZT_{\parallel} ）降低。

第 6 章 BiCuSeO 热电材料的 S 掺杂改性

6.1 引言

BiCuSO 和 BiCuSeO 具有相同的晶体结构,因此两种化合物之间有望形成固溶度 100%的固溶体。利用 S 和 Se 原子质量和尺寸差异,诱发晶格畸变,可增强声子散射,降低晶格热导率。S 元素的地壳储量(420ppm)比 Se 元素(0.05ppm)更丰富^[204],在 BiCuSeO 中若能够使用 S 代替 Se,将降低 BiCuSeO 热电材料的成本,更利于其实际应用。本章采用 S 替代 Se,降低热导率和成本。研究了 S 替代 BiCuSeO 中 Se 对晶体结构及热电输运特性的影响规律及机制。

6.2 S 掺杂对晶体结构的影响

在第 4 章中我们探索了合成纯相 BiCuSeO 的工艺。为了得到相纯度高的 BiCuSe_{1-x}S_xO 样品,这一节中我们首先探索 BiCuSe_{1-x}S_xO 固溶体另一端点成分 BiCuSO 的制备工艺。研究了第二步固相反应的加热温度和时间对 BiCuSO 样品相组成的影响。将原料粉末封入真空管,在 623K 反应 15h 后,所得产物再次封管,在不同温度和反应时间进行第二步反应,最终产物的 XRD 图如图 6-1 所示。经过本实验所设定的工艺(773K 48h, 873K 48h, 873K 168h, 973K 4h)进行第二步反应后,所得产物的主相均为 BiCuSO,对应 PDF#46-0436 标准卡片。除 BiCuSO 外,产物中含有不同量的杂质相。第二步反应采用 773K 加热 48h 后,相组成中包括少量的 Bi 单质和 Bi₂O₃,XRD 图中位于 $2\theta=27.1^\circ$ 、 $2\theta=37.9^\circ$ 和 $2\theta=39.6^\circ$ 处的衍射峰对应 Bi 单质 PDF#85-1329 标准卡片的衍射峰,位于 $2\theta=27.9^\circ$ 处的衍射峰对应 Bi₂O₃ PDF#22-0515 标准卡片的衍射峰。第二步反应采用 873K 加热 48h 后,相组成中除 Bi 单质外,包括 Bi₂S₃ 杂质,XRD 图中位于 $2\theta=28.5^\circ$ 处的衍射峰对应 Bi₂S₃ PDF#17-0320 标准卡片的衍射峰。当延长反应时间,在 873K 反应 168h 后,产物中所得的 Bi 和 Bi₂S₃ 杂质含量减少。因此可以得出结论,在 773K 反应 48h 后或在 873K 反应 48h 后,原材料没有反应完全,有少量的 Bi 和 Bi₂O₃ 或 Bi₂S₃ 剩余,而在 873K 延长反应时间后,反应更加充分,杂质含量减少。升高反应温度至 973K,反应 48h 后,产物中含有大量的杂质,推测其原因为反应温度过高,BiCuSO 分解造成的,这一推测将在下文中通过热重测试进一步分析。

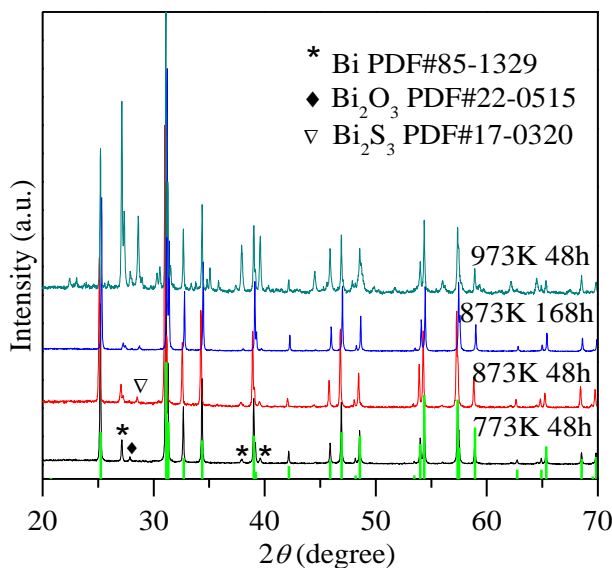
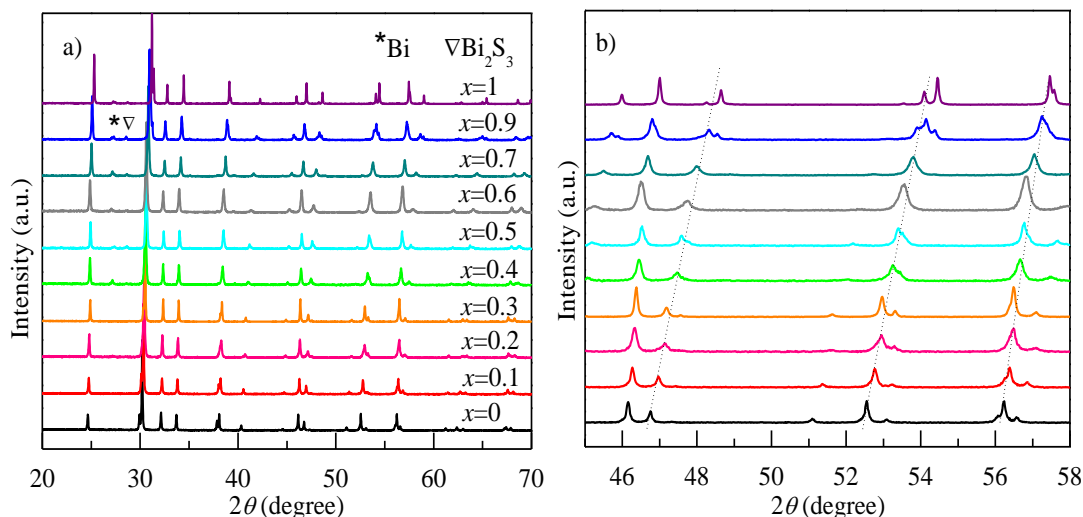


图 6-1 经不同反应温度和时间合成的 BiCuSO 的 XRD 图

Fig.6-1 XRD patterns of BiCuSO synthesized by different temperature and time

图 6-2 a)所示为 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9$ 和 1) 的 XRD 图。从图中可见, $x \geq 0.4$ 的固溶体中含有少量的 Bi 和 Bi_2S_3 杂质, 但杂质衍射峰微弱, 说明杂质含量很少, 当 x 在 $0 \sim 1$ 之间变化时, $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 可以形成近纯相固溶体。由于 S 离子尺寸 (1.84 \AA) 小于 Se 离子尺寸 (1.91 \AA), 固溶体的晶格常数随着 S 含量的增加而减小, 所以 S 含量增加使衍射峰的位置逐渐向高角度移动, 如图 6-2 b)所示。

图 6-2 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的 XRD 图Fig.6-2 XRD patterns of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ a) XRD patterns from $2\theta=20^\circ$ to $2\theta=70^\circ$, b) magnification of a)

通过对固溶体 XRD 谱精修计算, 得到晶格常数、元胞体积及各键长、键角的变化规律如图 6-3 所示, 具体数据在表 6-1 至表 6-3 中给出。BiCuSeO 的

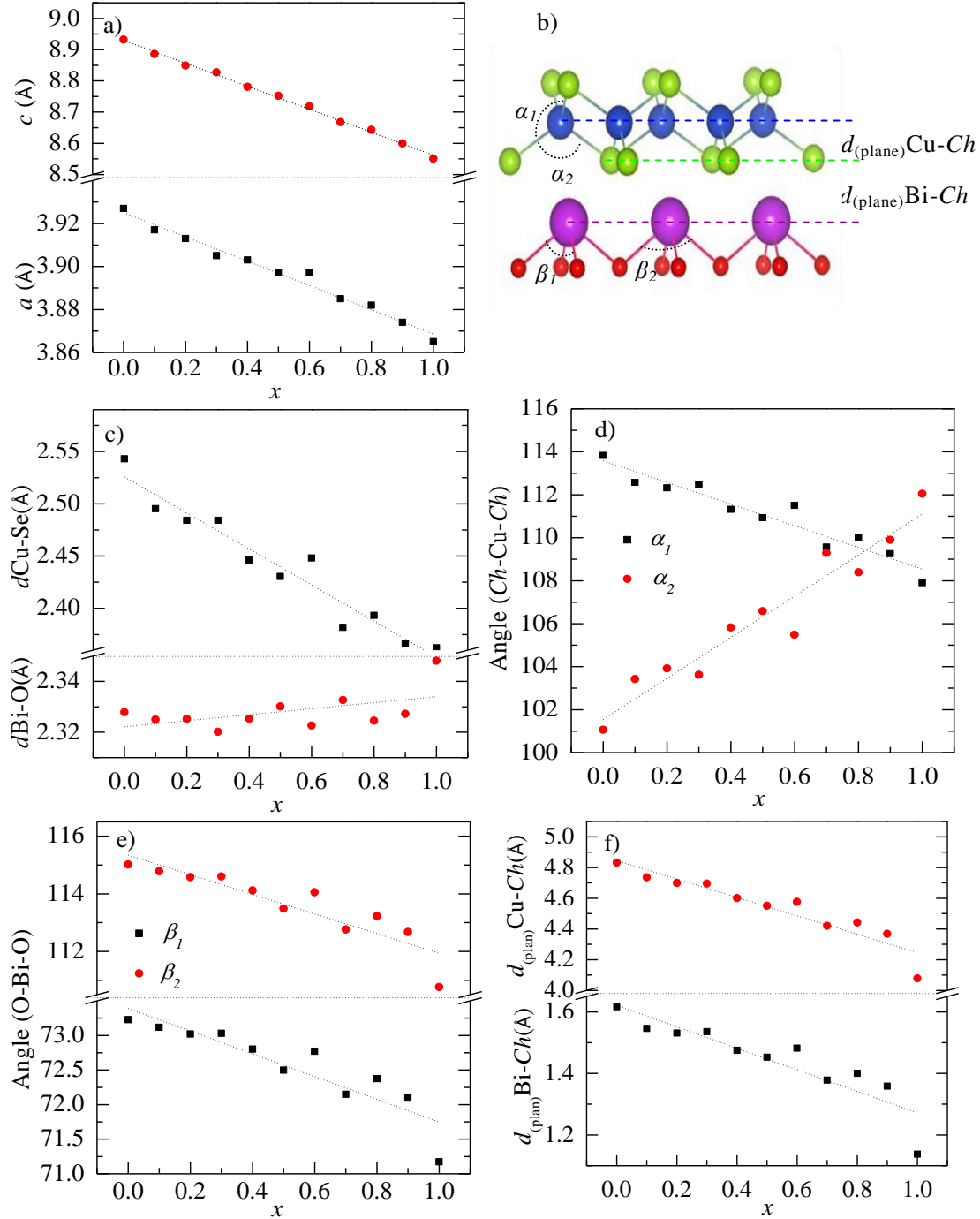


图 6-3 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的结构参数

Fig.6-3 Structure parameters of $\text{BiCuOSe}_{1-x}\text{S}_x$

a) lattice parameters, b) crystal structure, c) bond length of Cu-Ch and Bi-O, d) bond angles of Ch-Cu-Ch, e) bond angles of O-Bi-O, f) distance between Cu layer and Ch layer, and distance between Bi layer and Ch layer

表 6-1 BiCuSe_{1-x}S_xO 的晶格常数及晶胞体积Table 6-1 Lattice parameters and cell volumes of BiCuSe_{1-x}S_xO

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	3.927	8.932	137.74
0.1	3.917	8.886	136.29
0.2	3.913	8.849	135.49
0.3	3.905	8.827	135.61
0.4	3.903	8.781	133.76
0.5	3.897	8.752	132.92
0.6	3.897	8.718	132.4
0.7	3.885	8.668	130.82
0.8	3.882	8.643	130.28
0.9	3.874	8.6	129.07
1	3.865	8.551	127.72

表 6-2 BiCuSe_{1-x}S_xO 中的键角Table 6-2 Bond angles in BiCuSe_{1-x}S_xO

x	$\alpha_1(Ch-Cu-Ch)$ (°)	$\alpha_2(Ch-Cu-Ch)$ (°)	$\beta_1(O-Bi-O)$ (°)	$\beta_2(O-Bi-O)$ (°)
0	113.83	101.07	73.23	115.02
0.1	112.58	103.42	73.12	114.78
0.2	112.32	103.92	73.02	114.58
0.3	112.47	103.62	73.03	114.60
0.4	111.32	105.83	72.80	114.12
0.5	110.93	106.58	72.5	113.49
0.6	111.5	105.49	72.77	114.05
0.7	109.56	109.29	72.15	112.76
0.8	110.01	108.39	72.37	113.23
0.9	109.26	109.90	72.11	112.67
1	104.91	119.05	71.17	110.77

表 6-3 BiCuSe_{1-x}S_xO 中的键长Table 6-3 Bond lengths in BiCuSe_{1-x}S_xO

x	$d(Cu-Ch)$ (Å)	$d(Bi-O)$ (Å)	$d_{plane}(Cu-Ch)$ (Å)	$d_{plane}(Bi-Ch)$ (Å)
0	2.543	2.328	1.617	4.832
0.1	2.495	2.325	1.546	4.736
0.2	2.484	2.325	1.531	4.699
0.3	2.484	2.320	1.536	4.696
0.4	2.446	2.325	1.475	4.601
0.5	2.431	2.330	1.453	4.551
0.6	2.448	2.323	1.482	4.577
0.7	2.382	2.333	1.378	4.421
0.8	2.393	2.325	1.400	4.443
0.9	2.366	2.327	1.359	4.369
1	2.242	2.348	1.137	4.079

晶格常数 a 和 c 分别是 3.927\AA 和 8.932\AA ， BiCuSO 的晶格常数 a 和 c 分别是 3.865\AA 和 8.511\AA 。 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 晶格常数随着 x 的增大线性减小，满足 Vegard 定律。

除晶格常数的线性减小之外， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 中各化学键的键长、键角、 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间的层间距离也随着 S 含量的增加呈现出有规律的变化。在 BiCuSeO 中，键角 $\alpha_1(\text{Se-Cu-Se})$ 和 $\alpha_2(\text{Se-Cu-Se})$ 分别是 113.83° 和 101.07° ，键角 $\beta_1(\text{O-Bi-O})$ 和 $\beta_2(\text{O-Bi-O})$ 分别是 73.23° 和 115.02° ；在 Se 被 S 取代的过程中，随着 S 含量的增加 α_1 逐渐减小， α_2 逐渐增大。 β_1 和 β_2 均随着 S 含量的增加而减小。最终在 BiCuSO 中，键角 $\alpha_1(\text{Se-Cu-Se})$ 和 $\alpha_2(\text{Se-Cu-Se})$ 分别是 104.91° 和 119.05° ，键角 $\beta_1(\text{O-Bi-O})$ 和 $\beta_2(\text{O-Bi-O})$ 分别是 71.17° 和 110.77° 。这一变化过程可看做是 Cu-Ch 四面体被压扁，而 Bi-O 多面体被拉长。 Se 被 S 替代的过程中 Cu-Ch 键长逐渐减小，从 2.54\AA 减小至 2.24\AA ；而 Bi-O 键长没有明显的变化，这也证明 S 替换在 Se 的位置，只对前者有影响，对后者无影响。在 S 含量增多过程中， Cu 层和 Ch 层间距从 1.62\AA 减小至 1.14\AA ， $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间的层间距离从 4.83\AA 减小至 4.08\AA 。

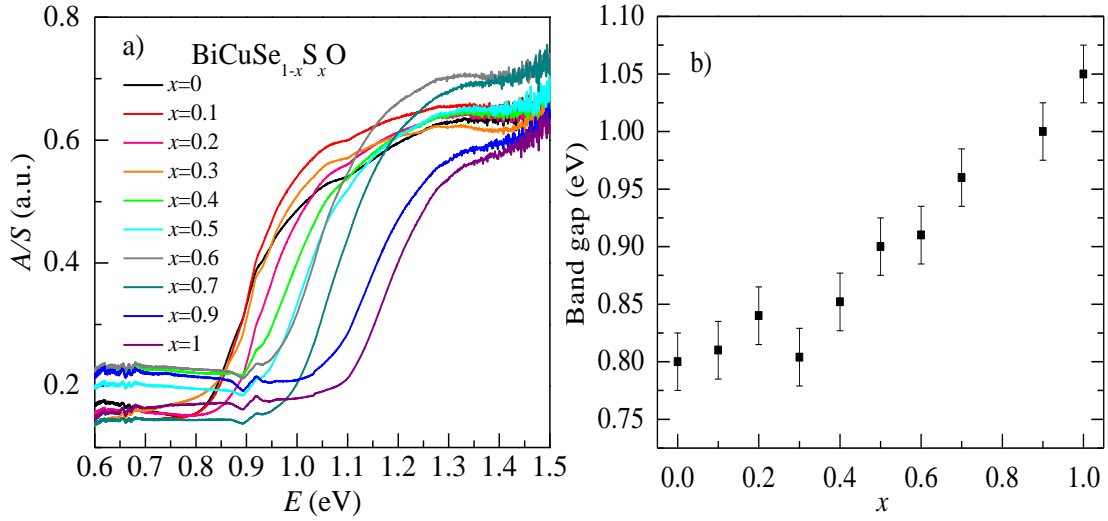
6.3 S 掺杂对能带结构的影响

图 6-4 a)和 b)分别为 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 样品的紫外-可见漫反射光谱及由此光谱计算所得的禁带宽度与 S 含量关系。漫反射光谱由 Kubelka-Munk 关系转换得到：

$$\frac{A}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6-1)$$

其中 R 为样品的绝对反射率， A 为摩尔吸收系数， S 为散射系数。

由图可见， BiCuSeO 和 BiCuSO 的禁带宽度分别为 0.8eV 和 1.1eV ，与文献报道的禁带宽度一致^[158]；在二者之间， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 样品的禁带宽度随着 S 含量增加接近线性增大。从能级结构角度分析， BiCuChO ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$) 具有多能带结构，是一种间接带隙半导体，态密度分布如图 6-5 所示^[188]。 BiCuChO 的价带顶主要由 $\text{Cu } 3d$ 和 $\text{Ch } np$ 轨道构成（其中 Se 为 $4p$ ， S 为 $3p$ 轨道），导带底主要由 $\text{Bi } 6p$ 轨道组成。这一结果已由 Sallis 等人^[205]用 K -edge X 射线发射光谱和 X 射线吸收光谱验证。根据文献^[160,188]，与 BiCuSeO 相比， BiCuSO 中的导带底 $\text{Bi } 6p$ 轨道向高能量处移动了 0.1eV ；并且在 BiCuSO 的导带底，从 Γ 点到 Z 点 $\text{Bi } 6p$ 轨道呈现出向高能量弯曲的趋势，而在 BiCuSeO 中这一区域的能带结构未出现此种弯曲，所以 BiCuSO 中 $\text{Bi } 6p$ 轨道向高能处的移动和弯曲使其禁带宽度比 BiCuSeO 大。

图 6-4 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的漫反射光谱和禁带宽度Fig.6-4 Diffusive reflectance spectrum and band gap of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$

a) diffusive reflectance spectrum, b) band gap

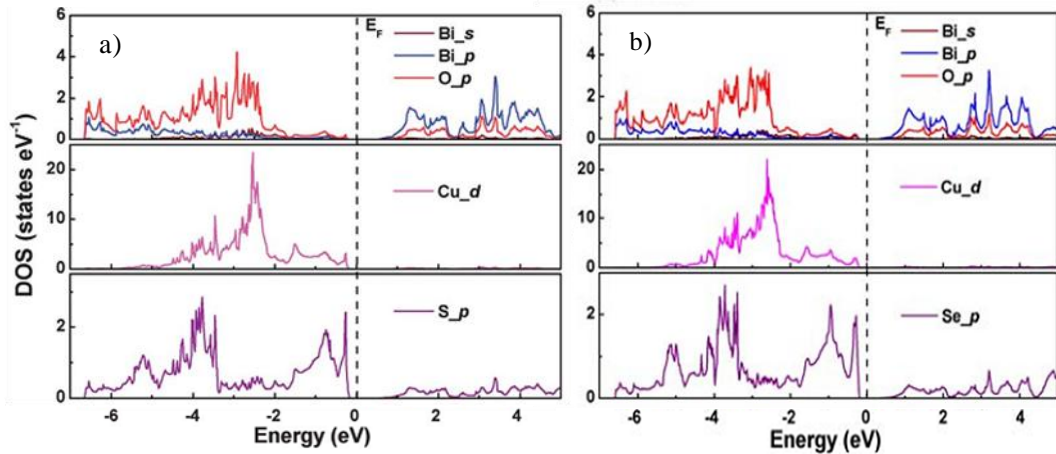
图 6-5 BiCuSO 和 BiCuSeO 的态密度图^[188]Fig 6-5 The DOS of BiCuSO and BiCuSeO ^[188]a) BiCuSO , b) BiCuSeO

表 6-4 为使用 *ab initio* 方法计算所得 BiCuSeO 和 BiCuSO 中各原子占位及原子所带电荷数。由 *ab initio* 方法计算所得 BiCuSeO 和 BiCuSO 的晶格常数分别为 $a=4.004 \text{ \AA}$ 、 $c=9.2873 \text{ \AA}$ (BiCuSeO) 和 $a=3.9149 \text{ \AA}$ 、 $c=8.8536 \text{ \AA}$ (BiCuSO)，与 XRD 精修计算所得结果一致。按照简单的离子模型计算， BiCuChO 中各元素的带电量分别为 Bi^{3+} 、 O^{2-} 、 Cu^{+} 和 S^{2-} 。对 *ab initio* 方法计算得到的各元素价态进行分析，可以比较 BiCuSeO 和 BiCuSO 中各种化学键的性质。首先将 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层各元素的价态与 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 中各元素的价态做对比，

可以发现, Bi 的电荷数 (BiCuSeO 中+1.5, BiCuSO 中+1.33, 分别为简单离子模型的 50%和 44%) 和 O 的电荷数 (BiCuSeO 中-1.1, BiCuSO 中-0.92, 分别为简单离子模型的 55%和 46%) 均比 Cu (BiCuSeO 中+0.23, BiCuSO 中+0.32, 分别为简单离子模型的 23%和 32%) 和 *Ch* (BiCuSeO 中-0.63, BiCuSO 中-0.73, 分别为简单离子模型的 32%和 36%) 更接近简单离子模型中的价态; 说明 Bi-O 键的离子性较强而 Cu-*Ch* 键的共价性强。将 BiCuSeO 与 BiCuSO 中各元素价态做对比, 可以发现, Bi 和 O 在 BiCuSeO 中更接近简单离子模型的化学价, 说明 BiCuSeO 中的 Bi-O 键离子性强于 BiCuSO 中的 Bi-O 键; 而 Cu 和 *Ch* 在 BiCuSeO 中偏离简单离子模型化学价更多, 说明 BiCuSeO 中的 Cu-Se 键共价性强于 BiCuSO 中的 Cu-S 键。图 6-6 为计算所得 BiCuSeO 和 BiCuSO 在费米面附近的能带结构。虽然 S 替代 Se 使 Cu Ch_4 四面体发生了扭曲, Cu 与 *Ch*、Bi 与 *Ch* 的间距产生了变化, 但除 BiCuSeO 的禁带宽度窄于 BiCuSO 外, 两种化合物的能带结构无明显的差异。

表 6-4 Ab initio 方法计算所得 BiCuSeO 和 BiCuSO 的晶格常数、原子位置及原子电荷
Table 6-4 Lattice parameters, location of atoms and atomic charges of BiCuSeO and BiCuSO obtained by the ab initio calculations

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	电荷	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	电荷
Bi	0.2500	0.2500	0.1316	+ 1.50	Bi	0.2500	0.2500	0.1423	+ 1.33
Cu	0.7500	0.2500	0.5000	+ 0.23	Cu	0.7500	0.2500	0.5000	+ 0.32
Se	0.2500	0.2500	0.6789	- 0.63	S	0.2500	0.2500	0.6697	- 0.73
O	0.7500	0.2500	0.0000	- 1.10	O	0.7500	0.2500	0.0000	- 0.92

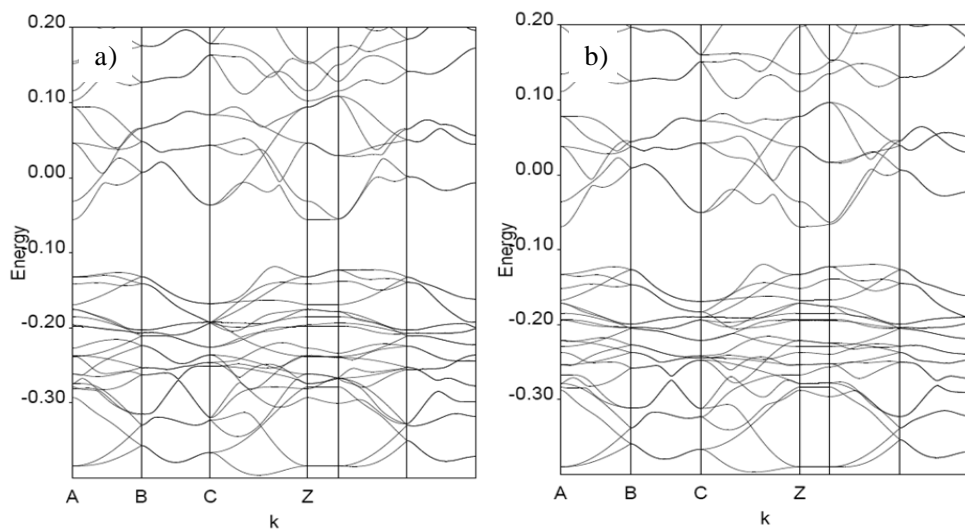


图 6-6 BiCuSO 和 BiCuSeO 费米面附近的能带结构图
Fig.6-6 Band structure close to the Fermi level of BiCuSO and BiCuSeO
a) BiCuSO, b) BiCuSeO

表 6-5 为 Mulliken 布居分析所得的各原子间距及 Mulliken 重叠布居数。Cu-*Ch* 的 Mulliken 重叠布居数比其它键大，再次证明 Cu-*Ch* 键共价性较强。随着 S 含量的增加，Cu-*Ch* 键的重叠布居数从 0.116(Cu-Se)降低至 0.081(Cu-S)，说明 Cu-*Ch* 键的共价特性减弱，导致 Cu 和 *Ch* 所带电荷量增大。由 BiCu*Ch*O 的晶体结构可知(Bi₂O₂)²⁺层与(Cu₂Ch₂)²⁻层之间通过 Bi-*Ch* 键连接，通过 Bi-*Ch* 间的重叠布居数可以得知层间连接特性。在 BiCuSeO 中，Bi-Se 键的重叠布居数为 0.036，而在 BiCuSO 中，Bi-S 键的重叠布居数仅为 0.004；说明在 BiCuSeO 中(Bi₂O₂)²⁺与(Cu₂Se₂)²⁻之间的连接有一部分共价性，而在 BiCuSO 中(Bi₂O₂)²⁺与(Cu₂S₂)²⁻之间的连接几乎完全为离子性。

表 6-5 BiCuSO 和 BiCuSeO 的原子间距和 Mulliken 重叠布居数

Table 6-5 Distance between atoms and Mulliken overlap population of BiCuSO and BiCuSeO

原子 1	原子 2	间距 (Å)	Mulliken 重叠布居数	原子 1	原子 2	间距 (Å)	Mulliken 重叠布居数
Bi	O	2.346		Bi	O	2.328	
Bi	Se	3.333	0.036	Bi	S	3.230	0.004
Cu	Se	2.601	0.116	Cu	S	2.467	0.081
Cu	Cu	2.831	0.045	Cu	Cu	2.768	0.031

6.4 S 掺杂对热分解温度的影响

图 6-7 和图 6-8 分别为 BiCuSe_{1-x}S_xO 样品的差热分析曲线和热失重分析曲线。由图 6-7 可见， $x \leq 0.2$ 时 DSC 曲线上无显著的吸热峰，说明 $x \leq 0.2$ 时 BiCuSe_{1-x}S_xO 样品在 1173K 以下稳定，未发生分解。 $x > 0.2$ 时 DSC 曲线 900K 至 1000K 范围内出现吸热峰，随着 S 含量增加吸热峰向低温方向移动，并且吸热峰随 S 含量增多逐渐变强，BiCuSO 的吸热峰位于约 900K。在 $x > 0.2$ 样品的 DSC 曲线中，位于 540K 左右的弱吸热峰是由于样品中 Bi 杂质的熔化吸热引起，Bi 的熔点为 540K，与此弱吸热峰的位置吻合。与 DSC 结果一致，TG 曲线的失重温度随着 S 含量增加而降低，失重量随着 S 含量增加而增大，如图 6-8 所示。图 6-8 插图所示为 DSC 曲线吸热峰起始温度和 TG 曲线失重起始温度随 S 变化图，可见 DSC 起始吸热温度与 TG 起始失重温度一致，这一温度随着 S 含量的增多而逐渐降低。

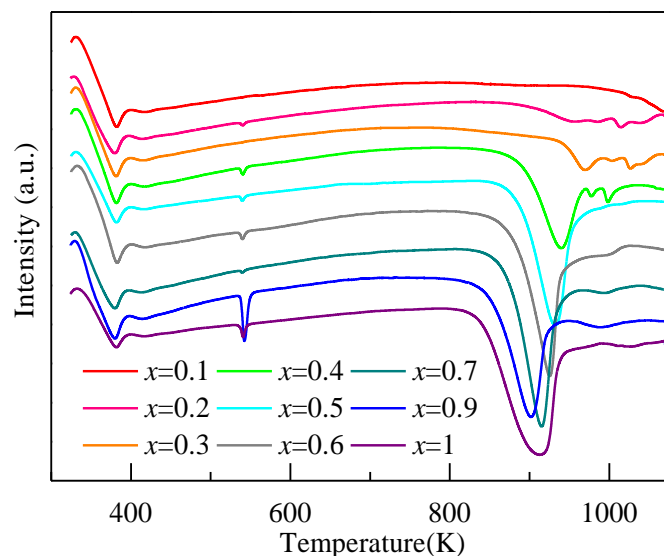


图 6-7 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的 DSC 曲线
Fig.6-7 DSC curves of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$

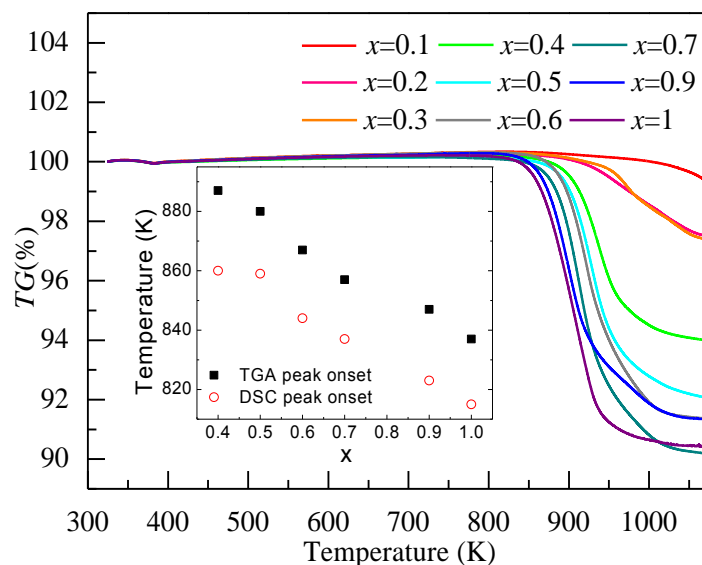


图 6-8 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的 TG 曲线
Fig.6-8 TG curves of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$

对 TG/DSC 分析测试后的剩余样品, 采用 XRD 分析其成分, 所得结果如图 6-9 所示。TG/DSC 测试后, $x \leq 0.3$ 样品残余部分的主要组成相仍然是 BiCuSeO , 此外包含少量 Bi 单质; BiCuSO 残余样品的主相为 Bi , 相组成中还包括少量的 Cu_2S ; $\text{BiCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}$ 残余样品的组成相包括 Bi 单质、 Cu_2Se 和 $\text{Bi}_{14}\text{O}_{20}\text{SO}_4$ 。结合 XRD、DSC 和 TG 测试结果可知, S 掺杂降低了 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 样品的分解温度, DSC 的吸热峰及 TG 的失重分别是由于 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 分解时

吸热及失重造成的。剩余物质的相组成中 S 含量极少，因此推测在固溶体分解过程中 S 和 O 以 SO_2 形式释放。其中 BiCuSO 的分解过程化学方程式如下：



根据这一方程式，BiCuSO 分解放出气体的质量占样品总重量的 9.98%，与热失重曲线所测得的失重量 9.6% 吻合，说明 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 样品在热分解时 S 元素和 O 元素结合并挥发。所以，在样品合成过程中既要保证烧结温度足够高，使固相反应充分进行，又要使烧结温度控制在分解温度以下避免样品的分解，这与 § 6.2 所得结论一致。

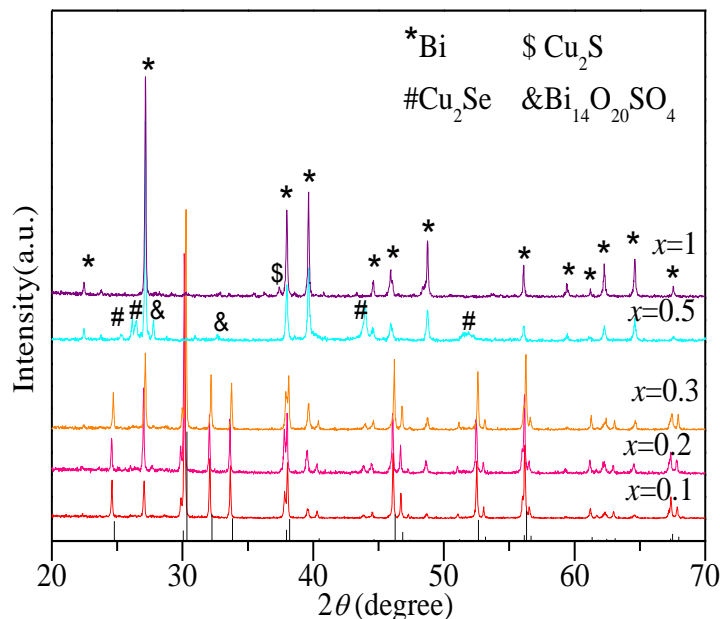


图 6-9 经 TG/DSC 测量后 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的 XRD 图

Fig.6-9 XRD patterns of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ after TG/DSC measurement

6.5 S 掺杂对热电性能的影响

图 6-9 为 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的电阻率 ρ 随温度变化关系曲线，在 20K-300K 温度区间内，当 $x \leq 0.2$ 时， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的电阻率随温度升高而增大，表现出金属导电特性；当 $x > 0.2$ 时 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的电阻率随温度升高而降低，表现出半导体导电特性。图 6-10 为室温时 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的电阻率与 S 含量关系，可见，随着 S 含量增多，样品的电阻率剧增，BiCuSeO 电阻率为 $0.2\Omega\text{cm}$ ， $\text{BiCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}$ 的电阻率约为 $140\Omega\text{cm}$ ，BiCuSO 的电阻率增大至 $1000\Omega\text{cm}$ ，比 BiCuSeO 增大了 4 个数量级。 $\text{BiCuSe}_{0.3}\text{S}_{0.7}\text{O}$ 和 $\text{BiCuSe}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}$ 两个样品中含有较多的 Bi 杂质，它们的电阻率未呈现出随 S 含量增加而增大的规律。根据已有文献，在 PbCh 和 Bi_2Ch_3 等热电材料体系中也存在类似规律，即 Ch 由 Te

变为 Se 再变为 S 过程中，化合物的电导率有所降低。在 $\text{PbCh}^{[199]}$ 中，电导率这一降低是由于载流子迁移率降低导致，并且 p 型和 n 型样品的 ZT 值分别由 PbTe 基热电材料的 1.8 降低至 PbS 基热电材料的 1.2 和 1.1 (800K)^[200]。而在 Bi_2Ch_3 中，电导率随着 Ch 的改变而降低是由于载流子浓度降低^[201,202]引起的。

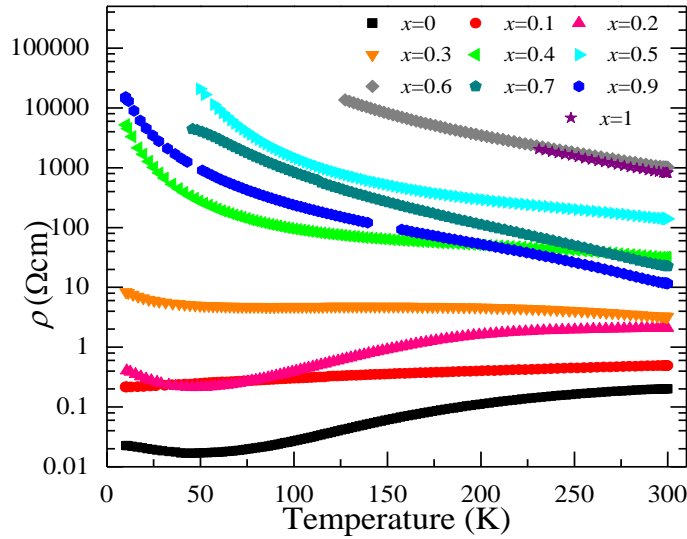


图 6-10 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 电阻率随温度变化关系

Fig.6-10 Resistivity of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ as a function of temperature

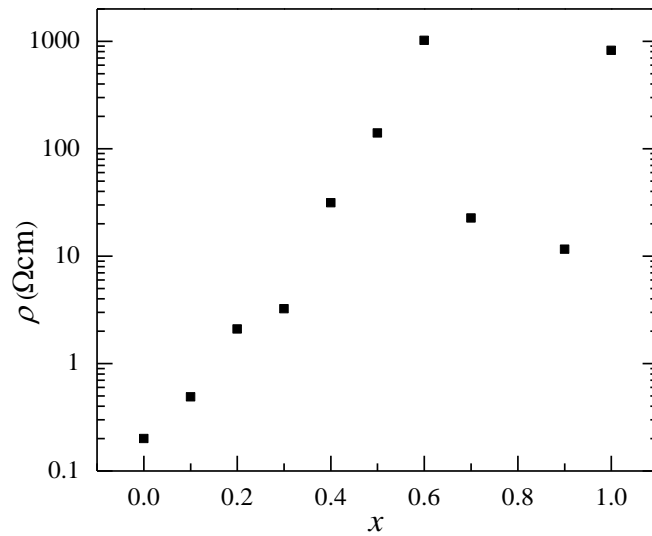


图 6-11 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的室温电阻率随 S 掺杂量变化关系

Fig.6-11 Resistivity of $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ as a function of S doping content at room temperature

对于其 0.8eV 的禁带宽度来说, BiCuSeO 的本征电导率约 5Scm^{-1} , 是一个相对较高的值, 这是由于 BiCuSeO 中有一定数量的本征铜空位造成的。所以, BiCuSO 电阻率剧增的原因之一可以推测为: 与 BiCuSeO 相比, BiCuSO 中的铜空位数量剧烈减少。此外, 从能带结构的角度分析 BiCuSe_{1-x}S_xO 样品中化学键性质及电输运特性随 S 含量变化规律, 可解释如下: 根据文献^[205], BiCuSeO 和 BiCuSO 的导带底是由 Bi 6*p* 轨道构成的, 价带顶主要是由 Cu 3*d* 和 Ch *np* 轨道反键态杂化组成的, Cu 3*d* 和 Ch *np* 轨道杂化状态对化合物的电输运特性起着决定性作用。所以这里重点讨论 Cu 3*d* 和 Ch *np* 轨道, 根据计算^[188], Cu 的 3*d* 轨道分布于费米面以下 -2eV~-4eV; 与 Se 的 4*p* 轨道相比, S 的 3*p* 轨道峰值向高能量方向移动, 轨道能量分布变窄, 即 S 的 3*p* 轨道比 Se 轨道更加局域, 所以 S 的 3*p* 轨道与 Cu 的 3*d* 轨道杂化程度比 Se 4*p* 与 Cu 3*d* 轨道杂化程度小。因而与 Cu-Se 键相比, Cu-S 键具有较弱的共价性和较强的离子性, 这与上文 *ab initio* 计算所得结论一致。S 3*p* 轨道与 Cu 3*d* 轨道杂化程度较小也导致 BiCuSO 载流子迁移率比 BiCuSeO 低, 因此电导率低。

表 6-6 为使用 Dulong-Petit 公式计算所得 BiCuSe_{1-x}S_xO 样品的比热容。随着 S 含量增多, 理论比热容逐渐增大, 这是因为随着 S 含量增加 BiCuSe_{1-x}S_xO 的平均原子质量降低。

表 6-6 由 Dulong-Petit 关系计算所得的 BiCuSe_{1-x}S_xO 比热容
Table 6-6 C_p of BiCuSe_{1-x}S_xO calculated by Dulong-Petit relationship

x	$C_p (\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	x	$C_p (\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$
0	0.271	0.6	0.294
0.1	0.275	0.7	0.298
0.2	0.278	0.8	0.302
0.3	0.282	0.9	0.306
0.4	0.286	1	0.311
0.5	0.289		

由图 6-12 为实验测得 BiCuSe_{1-x}S_xO ($x=0$ 、0.5、1) 的比热容随温度变化关系, 三个样品的比热容均随着温度的升高增大, 逐渐接近 Dulong-Petit 计算结果。室温时, BiCuSeO 的比热容达到了 Dulong-Petit 计算值, BiCuSe_{0.5}S_{0.5}O 的比热容与理论计算值有一定的差距, 而 BiCuSO 的比热容与理论计算值相差最多。德拜温度越低, 实际比热容会越快的接近 Dulong-Petie 理论比热容, 所以这一实验结果说明随着 S 含量的增加, BiCuSe_{1-x}S_xO 的德拜温度逐渐升高。据文献计算分析, BiCuSeO 和 BiCuSO 的德拜温度分别为 243K 和 289K,^[166,207] 本文所测得结果与此计算结果的规律一致。

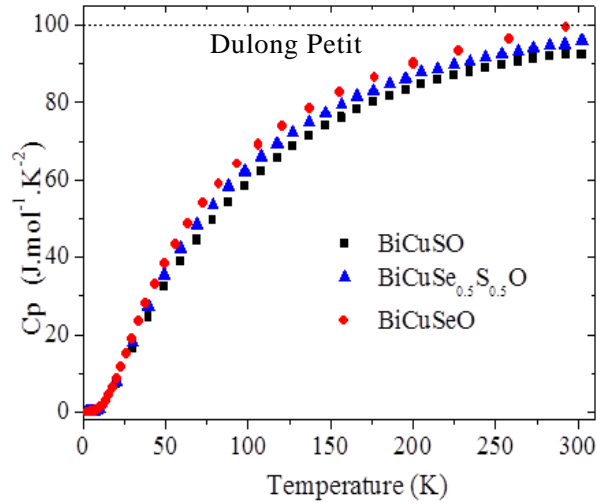

 图 6-12 BiCuSe_{1-x}S_xO 的比热容与 S 掺杂量和温度的关系

 Fig.6-12 C_p of BiCuSe_{1-x}S_xO as a function of S doping content and temperature

 a) C_p as a function of S doping content calculated by Dulong-Petit relationship, b) C_p as a function of temperature measured by PPMS

图 6-13 是 BiCuSe_{1-x}S_xO 的热输运特性随温度变化关系及室温下热输运特性与 S 含量的关系。由图可见，中间成分样品 ($0.1 \leq x \leq 0.9$) 的热扩散系数和热导率高于两端成分样品 (BiCuSeO 和 BiCuSO)，其中 BiCuSO 样品的热导率最高，室温下约为 $1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，873K 时降低为 $0.65 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ；BiCuSe_{0.8}S_{0.2}O 样品的热导率最低，室温和 873K 时分别为 $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $0.36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。BiCuSe_{1-x}S_xO 的总热导率与 $1/T$ 成线性关系，图 6-13 e)，说明主要散射机制为 umklapp 声子散射过程。利用式 (3-2) 计算了室温电子热导率，其中 L 由 (3-3) 式计算得到，为 $1.52 \times 10^{-8} \Omega \text{WK}^{-2}$ 。从总热导率中扣除电子热导率后得到晶格热导率如图 6-13 f) 所示。由于样品的电导率均较低，其电子热导率可以忽略不计，总热导率可认为完全来自于晶格热导率的贡献。与总热导率数据呈现一致的规律，中间成分样品的晶格热导率比两端成分样品的晶格热导率显著降低。以上结果说明，通过 S 替代 Se 形成 BiCuSe_{1-x}S_xO 固溶体是降低 BiCuSeO 热导率的有效途径。本实验所得的晶格热导率随着成分变化规律与 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$ [208] 和 $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbSe})_x$ [18] 等固溶体中相似。在 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$ 和 $\text{PbTe}_{1-x}(\text{PbSe})_x$ 中，由于等电位替代后产生的点缺陷散射了声子，固溶体中间成分样品的晶格热导率比两端样品低。引起 BiCuSe_{1-x}S_xO 固溶体中间成分样品热导率降低的原因可能有如下几点：(1) S 替代 Se 后，晶格发生畸变，对声子具有散射作用；(2) S^{2-} 与 Se^{2-} 离子的半径不同会引起原子间耦合力不同，从而造成晶格中的应力场起伏，对声子起到散射作用；(3)

S 原子与 Se 原子的质量差异引起声子散射。

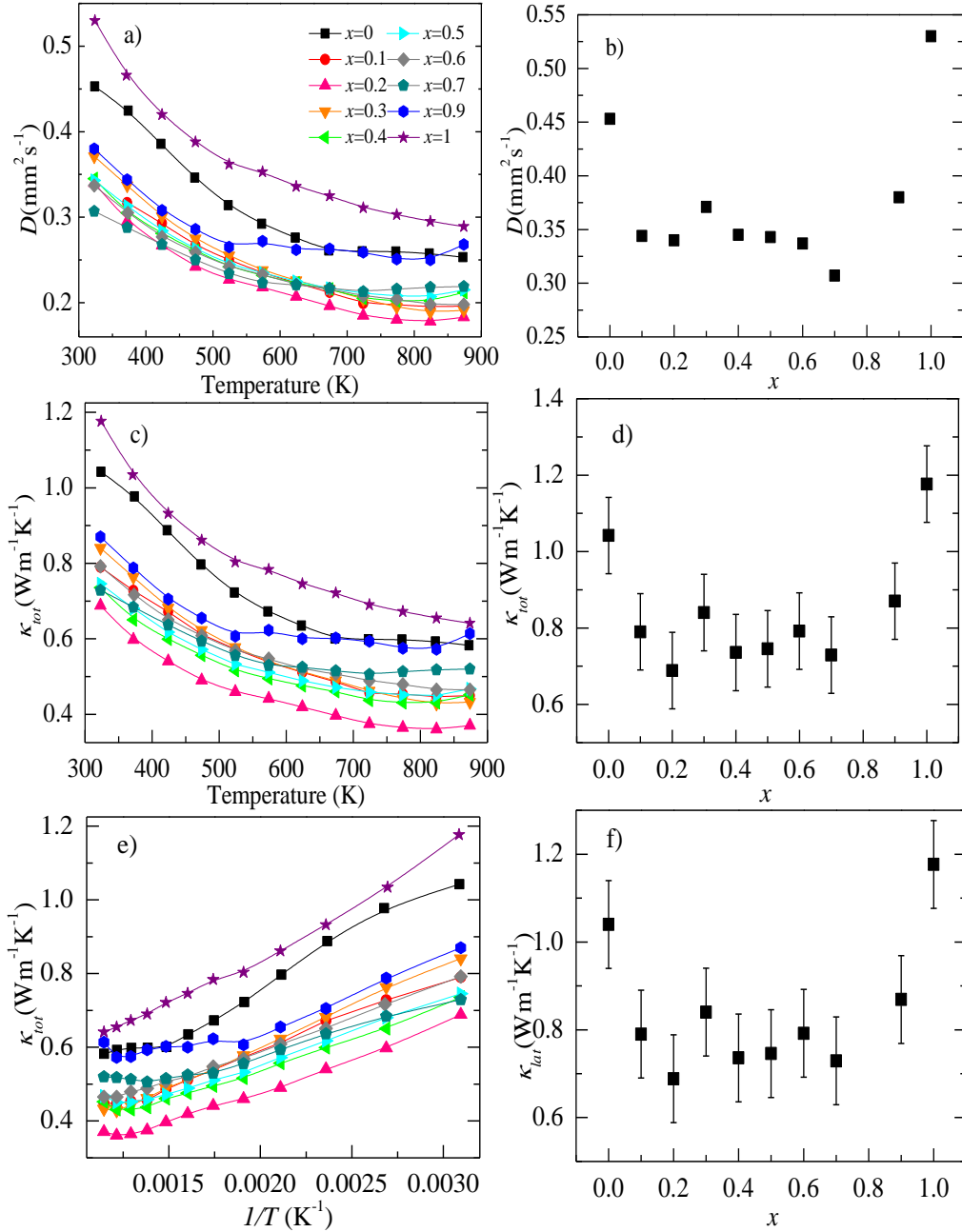


图 6-13 BiCuSe_{1-x}S_xO 的热输运特性随温度变化关系及室温下热输运特性与 S 掺杂量关系

Fig.6-13 Thermal transport properties of BiCuSe_{1-x}S_xO as a function of temperature and thermal transport properties as a function of S doping content at room temperature

a) D as a function of temperature, b) D as a function of S doping content at room temperature, c) κ_{tot} as a function of temperature, d) κ_{tot} as a function of S doping content at room temperature, e) κ_{tot} as a function of $1/T$, f) κ_{lat} as a function of S doping content at room temperature

6.6 本章小结

本章研究了 S 等电位替换 Se 对 $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 晶体结构、稳定性和热电输运特性的影响规律，主要结论如下：

(1) x 在 0~1 范围内， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 均可形成近纯相固溶体。其晶格常数随 x 的增大而线性减小，遵循 Vegard 定律。

(2) 在 BiCuChO ($Ch=\text{S}$ 、 Se) 中， $\text{Cu}-Ch$ 键的共价性较强，连接 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层与 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层的 $\text{Bi}-Ch$ 键离子性较强，S 替代 Se 后，二者的离子性均变强，后者几乎完全变为离子性。

(3) S 含量增加， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的分解温度降低，由 BiCuSeO 的 1123K 降低为 BiCuSO 的 861K。分解过程中， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 中的 S 与 O 以 SO_2 气体的形式释放。

(4) S 含量增加， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 的禁带宽度和电阻率增大，当 x 由 0 增加至 1 时，禁带宽度和电阻率分别从 0.8eV 和 $0.2\Omega\text{cm}$ 增加到 1.1 eV 和 $1000\Omega\text{cm}$ 。S 部分取代 Se 时，S 与 Se 离子半径差引起晶格畸变，声子散射增强，导致热导率明显低于 Se 未经 S 取代的 BiCuSeO 和 Se 被 S 完全取代的 BiCuSO 。

结论

(1) Ba 位 Na 掺杂显著提高了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的载流子浓度和电导率；但随着 Na 掺杂量增加，Seebeck 系数减小，热导率增大，导致功率因子和 ZT 值先提高后降低，Na 掺杂量为 $x=0.075$ 时功率因子和 ZT 值达到最大，分别为 $8.1\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 和 $1@773\text{K}$ 。

(2) Ag 掺杂量增加， $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的晶格常数线性增大，禁带宽度减小，热导率略有增大。适量 Ag 掺杂可提高 $\text{BaCu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Se}_2$ 的载流子迁移率，导致电导率升高，功率因子增大，从而提高 ZT 值；当 $y=0.05$ 时，室温 ZT 值由未掺杂的 0.018 提高至 0.034。

(3) Ba 掺杂显著提高了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的载流子浓度，使电导率大幅度增加，Seebeck 系数减小，导致 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的功率因子随 Ba 掺杂量的增加先升高而后降低，当 $x=0.125$ 时达最大值 $6.33\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ；Ba 掺杂提高了电子热导率，导致总热导率增大。

(4) 随 Ba 掺杂量增加， $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 的 ZT 值增大，当 $x=0.125$ 时， ZT 值达最大，为 $1.1@923\text{K}$ ；继续增加 Ba 掺杂量， ZT 值减小。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 经 923K 保温 168h 后，热电性能无明显变化，呈现出良好的热稳定性。

(5) 采用热锻方法在 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 中构建了 (001) 织构，载流子在垂直于压力方向传输时所受到的层间散射减弱，提高了该方向的载流子迁移率 (μ_{\perp})，导致电导率 (σ_{\perp}) 和功率因子 (PF_{\perp}) 增大，从而提高了 ZT 值。经三次热锻后 ZT 值 (ZT_{\perp}) 达 1.4 (923K)。

(6) x 在 0~1 范围内， $\text{BiCuSe}_{1-x}\text{S}_x\text{O}$ 均可形成近纯相固溶体。随 S 掺杂量增大电阻率升高。S 部分取代 Se 时，S 与 Se 离子半径差引起晶格畸变，声子散射增强，导致热导率明显低于 Se 未经 S 取代的 BiCuSeO 和 Se 被 S 完全取代的 BiCuSO 。

本文主要创新点：

(1) 研究发现，适量 Ba 位 Na 掺杂显著提高了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{Se}_2$ 的载流子浓度，导致电导率升高，功率因子增大，从而提高了 ZT 值，当 $x=0.075$ 时， ZT 值达 $1@773\text{K}$ 。

(2) 阐明了 Ba 掺杂量对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSeO}$ 热电性能的影响规律和机理。Ba 含量增加，载流子浓度大幅度提高，使电导率和功率因子增大，热导率提高，导致 ZT 值先升高而后降低，当 $x=0.125$ 时 ZT 值达到最大，为 $1.1@923\text{K}$ 。

(3) 采用热锻方法在 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$ 中构建了 (001) 织构, 载流子在垂直于压力方向传输时所受到的层间散射减弱, 提高了该方向的载流子迁移率 (μ_{\perp}), 导致电导率 (σ_{\perp}) 和功率因子 (PF_{\perp}) 增大, 从而提高了 ZT 值。经三次热锻后 ZT 值 (ZT_{\perp}) 达 $1.4@923\text{K}$ 。

参考文献

- [1] Graus W H J, Voogt M, Worrell E. International Comparison of Energy Efficiency of Fossil Power Generation[J]. Energy Policy, 2007, 35 (7): 3936-3951.
- [2] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments[M]. New York: Springer, 2001.
- [3] Tritt T M. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research, in Semiconductors and Semimetals[M]. San Diego: Academic Press, 2001.
- [4] Snyder G J, Toberer E S. Complex Thermoelectric Materials[J]. Nature Materials, 2008, 7 (2): 105-114.
- [5] Rowe D M, Sc. D. Thermoelectrics Handbook Macro to Nano[M]. New York and London: Taylor & Francis Group, 2006: 1-5.
- [6] Goldsmid H J. Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys[J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32: 2198-2202.
- [7] Jiang J, Chen L D, Yao Q, Bai S Q, Wang Q. Effect of TeI_4 Content on the Thermoelectric Properties of n-type Bi-Te-Se Crystals Prepared by Zone Melting[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92 (1): 39-42.
- [8] Huong N T, Setou Y, Nakamoto G, Kurisu M, Kajihara T, Mizukami H, Sano S, High Thermoelectric Performance at Low Temperature of p- $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ Grown by the Gradient Freeze Method from Te-rich Melt[J]. Journal of Alloys and compounds, 2004, 368 (1-2): 44-50.
- [9] Kim T S, Kim I S, Kim T K, Hong S J, Chun B S. Thermoelectric Properties of p-type 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 Alloys Manufactured by Rapid Solidification and Hot Pressing[J]. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2002, 90 (1-2): 42-46.
- [10] Fan X A, Yang J Y, Chen R G, Zhu W, Bao S Q. Phase Transformation and Thermoelectric Properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{(0.25)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{(0.75)}$ Prepared by Mechanical Alloying and Hot Pressing[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 438 (SI): 190-193.
- [11] Fan X A, Yang J Y, Zhu W, Yun H S, Chen R G, Bao S Q, Duan X K. Microstructure and Thermoelectric Properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ Prepared by Mechanical Alloying and Plasma Active Sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, (420): 256-259.
- [12] Jiang J, Chen L D, Bau S Q, Yao Q. Thermoelectric performance of p-type Bi-Sb-Te materials prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys

- hr/>
- and Compounds, 2005, (390): 208-211.
- [13] Yamashita O, Tomiyoshi S, Makita K. Bismuth Telluride Compounds with High Thermoelectric Figures of Merit[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93 (1): 368-374.
- [14] Yamashita O, Tomiyoshi S. Effect of Annealing on Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Compounds Doped with Various Additives[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95 (1): 161-169.
- [15] Yamashita O, Tomiyoshi S. High Performance n-type Bismuth Telluride with Highly Stable Thermoelectric Figure of Merit[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95 (11): 6277-6283.
- [16] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, Roei Lane M, Kanneur C, Bastea M, Uher C, Kanatzidis M G. CsBi₄Te₆: A High Performance Thermoelectric Material for Low Temperature Applications[J]. Science, 2000, (287): 1024-1102.
- [17] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit[J]. Nature, 2001, 413 (6856): 597-602.
- [18] Pei Y, LaLonde A, Iwanaga S, Snyder G. J. High Thermoelectric Figure of Merit in Heavy Hole Dominated PbTe[J]. Energy & Environmental Science, 2011, (4): 2085-2089.
- [19] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J. Convergence of Electronic Bands for High Performance Bulk Thermoelectric[J]. Nature, 2011, 473 (5): 66-69.
- [20] Zhang Q, Cao F, Liu W, Lukas K, Yu B, Chen S, Opeil C, Broido D, Chen G, Ren Z. Heavy Doping and Band Engineering by Potassium to Improve the Thermoelectric Figure of Merit in p-Type PbTe, PbSe, and PbTe_{1-y}Se_y[J]. Journal of American Chemical Society, 2012, (134): 10031-10038.
- [21] Girard S N, He J, Zhou X, Shoemaker D, Jaworski C M, Uher C, Dravid V P, Heremans J P, Kanatzidis M G. High Performance Na-doped PbTePbS Thermoelectric Materials: Electronic Density of States Modification and Shape-Controlled Nanostructures[J]. Journal of American Chemical Society, 2011, (133): 16588-16597.
- [22] Biswas K, He J, Zhang Q, Wang G, Uher C, Dravid V P, Kanatzidis M G. Strained Endotaxial Nanostructures with High Thermoelectric Figure of Merit[J]. Nature Chemistry, 2011, 3: 160-166.
- [23] Slack G A. CRC Handbook of Thermoelectrics[M]. In: Chemical Rubber. Boca Raton, 1995: 407.
- [24] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Skutterudites: A phonon-glass-electron

- Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications[J]. Annual Review of Materials Science, 1999, (29): 89-116.
- [25] Sales B C. Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths[M] New York: Elsevier, 2003.
- [26] Uher C. Skutterudites: Prospective Novel Thermoelectrics[J]. Semiconductors and Semimetals, 2001, (69): 139-253.
- [27] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, Goto T, Hirai T, Dyck J S, Chen W, Uher C. Anomalous Barium Filling Fraction and n-type Thermoelectric Performance of $\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [J]. Journal Applied Physics, 2001, 90 (4): 1864-1868.
- [28] Morelli D T, Meisner G P, Chen B, Hu S, Uher C. Cerium Filling and Doping of Cobalt Triantimonide[J]. Physical Review B, 1997, 56 (12): 7376-7383.
- [29] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, Keppens V, Thompson J R. Filled Skutterudite Antimonides: Electron Crystals and Phonon Glasses[J]. Physical Review B, 1997, 56 (23): 15081-15089.
- [30] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T, Tritt T M. High Figure of Merit in Partially Filled Ytterbium Skutterudite Materials[J]. Applied Physics Letter, 2000, 77 (12): 1855-1857.
- [31] Tang X, Chen L, Goto T, Hirai T. Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co-rich $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16 (3): 837-843.
- [32] Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis M G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48: 8616 – 8639.
- [33] Jeitschko W. Transition Metal Stannides with MgAgAs and MnCu_2Al Type Structure[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1970, 1 (11): 3159-3162.
- [34] Poon S J. Electronic and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Alloys[J]. Semiconductors and Semimetals, 2001, (70): 37-75.
- [35] Ogut S, Rabe K M. Band-gap and Stability in the Ternary Intermetallic Compounds NiSnM ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)-A First Principles Study [J]. Physical Review B, 1995, 51 (16): 10443-10453.
- [36] Aliev F G, Brandt N B, Moschalkov V V, Kozyrkov V V, Scolozdra R V, Belogorokhov A I. Gap at the Fermi Level in the Intermetallic Vacancy System RBiSn ($\text{R}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)[J]. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 1989, 75 (1): 167-171.
- [37] Tobola J, Pierre J, Kaprzyk S, Skolozdra R V, Kouacou M A. Crossover from Semiconductor to Magnetic Metal in Semi-Heusler Phases as a Function of

- Valence Electron Concentration[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998, 10 (5): 1013-1032.
- [38] Uher C, Yang J, Hu S, Morelli D T, Meisner G P. Transport Properties of Pure and Doped MNiSn (M=Zr, Hf)[J]. Physical Review B, 1999, 59 (13): 8615-8621.
- [39] Xia Y, Bhattacharya S, Ponnambalam V, Pope A L, Poon S J, Tritt T M. Thermoelectric Properties of Semimetallic (Zr, Hf)CoSb Half-Heusler Phases[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88 (4): 1952-1955.
- [40] Bhattacharya S, Pope A L, Littleton R T, Tritt T M, Ponnambalam V, Xia Y, Poon S J. Effect of Sb Doping on the Thermoelectric Properties of Ti-based Half-Heusler Compounds, TiNiSn_{1-x}Sb_x[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77 (16): 2476-2478.
- [41] Hohl H, Ramirez A P, Goldmann C, Ernst G, Wolfing B, Bucher E. Efficient Dopants for ZrNiSn-based Thermoelectric Materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999, 11 (70): 1697-1709.
- [42] Sportouch S, Larson P, Bastea M, Brazis P, Ireland J, Kannewurf C R, Mahanti S D, Uher C, Kanatzidis M G. Observed Properties and Electronic Structure of RNiSb Compounds (R = Ho, Er, Tm, Yb and Y). Potential Thermoelectric Materials[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1999, (545): 421-433.
- [43] Tritt T M, Kanatzidis M G, Mahan G D, Lyon H B. Special Issue on Thermoelectric Materials-New Directions and Approaches[J]. Materials Research Society symposium proceeding, 1997, 478: 73-84.
- [44] Shen Q, Chen L, Goto T, Hirai T, Yang J, Meisner G P, Uher C. Effects of Partial Substitution of Ni by Pd on the Thermoelectric Properties of ZrNiSn-based Half-Heusler Compounds[J]. Applied Physics Letter, 2001, 79 (25): 4165-4167.
- [45] Sakurada S, Shutoh N. Effect of Ti Substitution on the Thermoelectric Properties of (Zr,Hf)NiSn Half-Heusler Compounds [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86 (8): 082105.
- [46] Yang J, Li H, Wu T, Zhang W, Chen L, Yang J. Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18 (19): 2880-2888.
- [47] Nolas G S, Slack G A, Schujman S B. Semiconductors and Semimetals[M]. San Diego: Academic Press, 2001: 284-290.
- [48] Nolas G S, Beekman M, Gryko J, Lamberton G A, Tritt T M, McMillan P F.

- Thermal Conductivity of Elemental Crystalline Silicon Clathrate Si-136[J]. Applied Physics Letter, 2003, 82 (6): 910-912.
- [49] Blake N P, Latturner S, Bryan J D, Stucky G D, Metiu H. Band Structures and Thermoelectric Properties of the Clathrates $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$, and $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$ [J]. Journal of Chemistry Physics, 2001, 115 (17): 8060-8073.
- [50] Saramat A, Svensson G, Palmqvist A E C, Stiewe C, Mueller E, Platzek D, Williams S G K, Rowe D M, Bryan J D, Stucky G D. Large Thermoelectric Figure of Merit at High Temperature in Czochralski-Grown Clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99 (2): 023708.
- [51] Kim J H, Okamoto N L, Kishida K, Tanaka K, Inui H. High Thermoelectric Performance of Type-III Clathrate Compounds of the Ba-Ge-Ga System[J]. Acta Materials, 2006, 54 (8): 2057-2062.
- [52] Nylen J, Lidin S, Andersson M, Liu H X, Newman N, Haussermann U. Effect of metal doping on the low-temperature structural behavior of thermoelectric $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180: 2603-2615.
- [53] Snyder G J, Christensen M, Nishibori E, Caillat T, Iversen B B. Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with Phonon-glass and Electron-crystal Thermoelectric Properties[J]. Nature Materials, 2004, 3 (7): 458-463.
- [54] Cargnoni F, Nishibori E, Rabiller P, Bertini L, Snyder G J, Christensen M, Gatti C. Interstitial Zn Atoms Do the Trick in Thermoelectric Zinc Antimonide, Zn_4Sb_3 : A Combined Maximum Entropy Method X-ray Electron Density and ab Initio Electronic Structure Study[J]. Chemistry-A European Journal, 2004, 10 (16): 3861-3870.
- [55] Kuznetsov V L, Rowe D M. Solid Solution Formation in the $\text{Zn}_4\text{Sb}_3\text{-Cd}_4\text{Sb}_3$ System[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 372 (1-2): 103-106.
- [56] Caillat T, Fleurial J P, Borshchevsky A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58 (7): 1119-1125.
- [57] Wang Y, Rogado N S, Cava R J, Ong N P. Spin Entropy as the Likely Source of Enhanced Thermopower in $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [J]. Nature, 2003, 423 (6938): 425-428.
- [58] Fujita K, Mochida T, Nakamura K. High-temperature Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2\text{-delta}$ Single Crystals[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes&Review Papers, 2001, 40 (7): 4644-4647.
- [59] Weng H M, Xu G, Zhang H, Zhang S C, Dai X, Fang Z. Half-metallic surface states and topological superconductivity in NaCoO_2 from first principles[J]. Physics Review B, 2011, 84 (6): 060408.

-
- [60] Funahashi R, Matsuhara I, Ikuta H, Takeuchi T, Mizutani U, Sodeoka S. An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, (39): L1127-L1129.
 - [61] Yamamoto T, Uchinokura K, Tsukada I. Physical Properties of the Misfit-layered (Bi,Pb)-Sr-Co-O System: Effect of Hole Doping Into a Triangular Lattice Formed by Low-spin Co ions[J]. Physics Review B, 2002, 65 (18): 184434.
 - [62] Funahashi R, Matsuhara I. Thermoelectric Properties of Pb- and Ca-doped $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4)_x\text{CoO}_2$ Whiskers[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(3): 362-364.
 - [63] Hebert S, Lambert S, Pelloquin D, Maignan A. Large Thermopower in a Metallic Cobaltite: The Layered Tl-Sr-Co-O Misfit[J]. Physics Review B, 2001, 64 (17): 172101.
 - [64] Pelloquin D, Maignan A, Hebert S, Martin C, Hervieu M, Michel C, Wang L B, Raveau B. New misfit cobaltites $[\text{Pb}_{(0.7)}\text{A}_{(0.4)}\text{Sr}_{(1.9)}\text{O}_{(3)}][\text{CoO}_2]_{(1.8)}$ (A = Hg, Co) with large thermopower[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14 (7): 3100-3105.
 - [65] Park K, Son J S, Woo S I, Shin K, Oh M W, Park S D, Hyeon T. Colloidal Synthesis and Thermoelectric Properties of La-doped SrTiO_3 Nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 4217-4224.
 - [66] Ohtaki M, Tsubota K, Eguchi K, Arai H. High temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ [J]. Journal of Applied Physics, 1996, (79): 1816-1818.
 - [67] Tsubota T, Ohtaki M, Eguchi K, Arai H. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7 (1): 85-90.
 - [68] Funahashi R, Urata S. Fabrication and application of an oxide thermoelectric system[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007, 4 (4): 297-307.
 - [69] Dismukes J P, Ekstrom L, Steigmeier E F, Kudman I, Beers D S. Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge - Si Alloys up to 1300K[J]. Journal of Applied Physics, 1964, (35): 2899-2907.
 - [70] Joshi G, Lee H, Lan Y, Wang X, Zhu G, Wang D, Gould R W, Cuff D C, Tang M Y, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys[J]. Nano Letters, 2008, 8 (12): 4670-4674.
 - [71] Zebarjadi M, Joshi G, Zhu G, Yu B, Minnich A, Lan Y, Wang X, Dresselhaus M, Ren Z, Chen G. Power Factor Enhancement by Modulation Doping in Bulk Nanocomposites[J]. Nano Letters, 2011, (11): 2225-2230.

- [72] Bux S K, Fleurial J P, Kaner R B. Nanostructured materials for thermoelectric applications[J]. Chemistry Communication, 2010, 46 (44): 8311–8324.
- [73] Brown S R, Kauzlarich S M, Gascoin F, Snyder G J. Yb₁₄MnSb₁₁: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18 (7): 1873-1877.
- [74] Fisher I R, Budko S L, Song C, Canfield P C, Ozawa T C, Kauzlarich S M. Yb₁₄ZnSb₁₁: Charge Balance in Zintl Compounds as a Route to Intermediate Yb Valence[J]. Physics Review Letters, 2000, 85 (5): 1120-1123.
- [75] Kauzlarich S M, Brown S R, Snyder G J. Zintl Phases for Thermoelectric Devices[J]. Dalton Transactions, 2007, (21): 2099-2107.
- [76] Dehkordi A M, Bhattacharya S, Darroudi T, Alshareef H N, Tritt T M. New Insights on the Synthesis and Electronic Transport in Bulk Polycrystalline Pr-doped SrTiO₃– δ [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117: 055102.
- [77] Guo Q, Kleinke H. The Beneficial Influence of Tellurium on the Thermoelectric Properties of Mo_{3-x}Fe_xSb₇[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 215: 253–259.
- [78] Zhang J, Qin X, Li D, Song C, Zhu X, Liu Y, Xin H, Chen L, Zou T. Enhanced Thermoelectric Performance of CuGaTe₂ by Gd-doping and Te Incorporation[J]. Intermetallics, 2015, 60: 45e49.
- [79] Du B, Saiga Y, Kajisa K, Takabatake T. Thermoelectric Properties of p-type clathrate Ba_{8.0}Ga_{15.9}Zn_ySn_{30.1} Single Crystals with Various Carrier Concentrations[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(5): 1830-1836.
- [80] Zhan B, Butt S, Liu Y, Lan J L, Nan C W, Lin Y H. High-temperature Thermoelectric Behaviors of Sn-doped n-type Bi₂O₂Se Ceramics[J]. Journal of Electroceram, 2015: DOI: 10.1007/s10832-014-9969-2.
- [81] Kabir R, Tian R, Zhang T, Donelson R, Tan T T, Li S. Role of Bi Doping in Thermoelectric Properties of CaMnO₃[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015: 628, 347-351.
- [82] Li Y, Zhang T, Qin Y, Day T, Snyder G. J, Shi X, Chen L. Thermoelectric Transport Properties of Diamond-like Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ Tetrahedral Compounds[J]. Journal of Applied Physics, 2014: 116, 203705.
- [83] Tan Q, Zhao L D, Li J F, Wu C F, Wei T R, Xing Z B, Kanatzidis M G. Thermoelectrics with Earth Abundant Elements: Low Thermal Conductivity and High Thermopower in Doped SnS[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014: 2, 17302-17306.
- [84] Pei Y Z, Shi X Y, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J Convergence of Electronic Bands for High Performance Bulk Thermoelectrics [J] . Nature ,

- 2011, 473 (7345): 66-69.
- [85] Pei Y Z, Wang H, Snyder G J. Band Engineering of Thermoelectric Materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (46): 6125-6135.
- [86] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States[J]. *Nature*, 2008, (321): 554-557.
- [87] Wang Q Q, Qin X Y, Li D, Sun R R, Zou T H, Wang N N. Resonant Distortion of Electronic Density of States and Enhancement of Thermoelectric Properties of β -Zn₄Sb₃ by Pr Doping[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, (113): 124901.
- [88] Banik A, Shenoy U. S, Anand S, Waghmare U V, Biswas K. Mg Alloying in SnTe Facilitates Valence Band Convergence and Optimizes Thermoelectric Properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 581-587.
- [89] Xiaojian Tan, Hezhu Shao, Tianqi Hu, Guo-Qiang Liu and Shang-Fen Ren. Theoretical understanding on band engineering of Mn-doped lead chalcogenides PbX (X = Te, Se, S)[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27 (9): 095501.
- [90] Zeier W G, Zhu H, Gibbs Z M, Ceder G, Tremel W, Snyder G J. Band Convergence in the Non-cubic Chalcopyrite Compounds Cu₂MGeSe₄[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2 (47): 10189-10194.
- [91] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R, Lee H, Wang D, Ren Z, Fleurial J P, Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (8): 1043-1053.
- [92] Soni A, Shen Y, Yin M, Zhao Y, Yu L, Hu X, Dong Z, Khor K A, Dresselhaus M S, Xiong Q. Interface Driven Energy Filtering of Thermoelectric Power in Spark Plasma Sintered Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} Nanoplatelet Composites[J]. *Nano Letter*, 2012, (12): 4305-4310.
- [93] He M, Ge J, Lin Z, Feng X, Wang X, Lu H, Yang Y, Qiu F. Thermopower Enhancement in Conducting Polymer Nanocomposites via carrier Energy Scattering at the Organic-Inorganic Semiconductor Interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, (5): 8351-8358.
- [94] Yang H, Bahk J H, Day T, Mohammed A M S, Snyder G J, Shakouri A, Wu Y. Enhanced Thermoelectric Properties in Bulk Nanowire Heterostructure-Based Nanocomposites through Minority Carrier Blocking[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 1349-1355.
- [95] Han Y M, Zhao J, Zhou M, Jiang X X, Leng H Q, Li L F. Thermoelectric

- Performance of SnS and SnS-SnSe Solid Solution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 4555-4559.
- [96] Boona S R, Morelli D T. Enhanced Thermoelectric Properties of $\text{CePd}_{3-x}\text{Pt}_x$ [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101 (10): 101909.
- [97] Wang H, LaLonde A D, Pei Y, Snyder G J. The Criteria for Beneficial Disorder in Thermoelectric Solid Solutions[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23: 1586-1596.
- [98] Gonzalez E J, Blendell J E, Cline J P, Ritter J J, Maruthamuthu P, Nelson E H, Horn S B. Texture Development in Bi_2Te_3 During Hot Forging[J]. Journal of Material Research, 1998, 13: 766-773.
- [99] Seo J, Lee C, Park K. Thermoelectric Properties of n-type SbI_3 -doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ Compound Fabricated by Hot Pressing and Hot Extrusion[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35 (6): 1549-1554.
- [100] Fan X A, Yang J Y, Chen R G, Zhu W, Bao S Q. Phase Transformation and Thermoelectric Properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ Prepared by Mechanical Alloying and Hot Pressing[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 190: 438-440.
- [101] Ben-Yehuda O, Shuker R, Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M P. Highly Textured Bi_2Te_3 -based Materials for Thermoelectric Energy Conversion[J]. Journal Applied Physics, 2007, 101: 113707.
- [102] Böttner H, Ebling D G, Jacquot A, König K, Kirste L, Schmidt J. Structural and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered n- and p-type Bismuth Telluride Alloys[J]. Physica Status Solidi, 2007, 1 (6): 235-237.
- [103] Shin W, Murayama N. Thermoelectric Properties of (Bi,Pb)-Sr-Co-O Oxide[J]. Journal of Materials Research, 2000, 15 (02): 382-386.
- [104] Mikami M, Guilmeau E, Funahashi R, Chong K, Chateigner D. Enhancement of Electric Properties of the Thermoelectric Compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Through Use of Large-grained Powder[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20 (09): 2491-2497.
- [105] Guilmeau E, Mikami M, Funahashi R, Chateigner D. Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$ Layered Cobaltites[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20 (04): 1002-1008.
- [106] Motohashi T, Nonaka Y, Sakai K. Fabrication and Thermoelectric Characteristics of $[(\text{Bi,Pb})_2\text{Ba}_2\text{O}_{4\pm w}]_{0.5}\text{CoO}_2$ Bulks with Highly Aligned Grain Structure[J]. Journal Applied Physics, 2008, 103: 033705.
- [107] Guilmeau E, Pollet M, Grebille D, Chateigner D, Vertruyen B, Cloots R, Funahashi R, Ouladiaff B. Neutron Diffraction Texture Analysis and

- Thermoelectric Properties of BiCaCoO Misfit Compounds[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43 (2): 394-400.
- [108]Kocks U F, Tomé C N, Wenk H R. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [109]Seo J, Lee D, Lee C, Park K. Microstructure, Mechanical Properties, and Thermoelectric Properties of p-type Te-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Compounds Fabricated by Hot Extrusion[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16 (14): 1153-1156.
- [110]Miura S, Sato Y, Fukuda K, Nishimura K, Ikeda K. Texture and Thermoelectric Properties of Hot-extruded Bi_2Te_3 Compound[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 277 (1-2): 244-249.
- [111]Im J T, Hartwig K T, Sharp J. Microstructural Refinement of Cast p-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ by Equal Channel Angular Extrusion[J]. Acta Materialia, 2004, 52 (1): 49-55.
- [112]Kim S S, Yamamoto S, Aizawa T. Thermoelectric Properties of Anisotropy-controlled p-type Bi-Te-Sb System via Bulk Mechanical Alloying and Shear Extrusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375 (1-2): 107-113.
- [113]Kim S S, Yin F, Kagawa Y. Thermoelectricity for Crystallographic Anisotropy Controlled Bi-Te Based Alloys and P-N Modules[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 419 (1-2): 306-311.
- [114]Fan X A, Yang J Y, Zhu W, Bao S Q, Duan X K, Xiao C J, Li K. Preferential Orientation and Thermoelectric Properties of p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ System Alloys by Mechanical Alloying and Equal Channel Angular Extrusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461 (1-2): 9-13.
- [115]Ivanova L D, Petrova L I, Granatkina Y V, Zemskov V S, Sokolov O B, Skipidarov S Y, Duvankov N I. Extruded Materials for Thermoelectric Coolers[J]. Inorganic Materials, 2008, 44 (7): 687-691.
- [116]Segal V M. Materials Processing by Simple Shear[J]. Materials Science and Engineering: A, 1995, 197 (2): 157-164.
- [117]Sakka Y, Suzuki TS. Textured Development of Feeble Magnetic Ceramics by Colloidal Processing under High Magnetic Field[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005, 113 (1): 26-36.
- [118]Horii S, Matsubara I, Sano M, Fujie K, Suzuki M, Funahashi R, Shikano M, Shin W, Murayama N, Shimoyama JI, Kishio K. Thermoelectric Performance of Magnetically *c*-axis Aligned Ca-based Cobaltites[J]. Japanese Journal of

- Applied Physics, 2003, 42 (11): 7018-7022.
- [119] Okamoto T, Horii S, Uchikoshi T, Suzuki TS, Sakka Y, Funahashi R, Ando N, Sakurai M, Shimoyama JI, Kishio K. Fabrication of Multilayered Oxide Thermoelectric Modules by Electrophoretic Deposition under High Magnetic fields[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 081912.
- [120] Horii S, Kumagai T, Uchikoshi T, Suzuki TS, Sakka Y, Shimoyama JI, Kishio K. Improvement of Thermoelectric Performance in Magnetically *c*-axis-oriented Bismuth-based Cobaltites[J]. Scripta Materialia, 2007, 57 (4): 333–336.
- [121] Kuribayashi T, Sung MG, Itoh T, Sassa K, Asai S. Fabrication of the Crystal-oriented Thermoelectric Material Bi_2Te_3 by Slip Casting under a High Magnetic Field[J]. Materials Transactions, 2006, 47 (9): 2387-2392.
- [122] Kaga H, Kinemuchi Y, Yilmaz H, Wateri K, Nakano H, Nakano H, Tanaka S, Makiya A, Kato Z, Uematsu K. Orientation Dependence of Transport Property and Microstructural Characterization of Al-doped ZnO Ceramics[J]. Acta Materialia, 2007, 55 (14): 4753–4757.
- [123] Kaga H, Kinemuchi Y, Watari K, Tanaka S, Makiya A, Kato Z, Uematsu K. Fabrication of *c*-axis Oriented Higher Manganese Silicide by a High-magnetic-field and Its Thermoelectric Properties[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22 (10): 2917-2923.
- [124] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D Z, Muto A, Vashaee D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys[J]. Science, 2008, 320 (5876): 634-638.
- [125] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M. Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-Spun BiSbTe Alloys[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94 (10): 102111.
- [126] Rowe D M, Shukla V S, Savvides N Phonon Scattering at Grain Boundaries in Heavily Doped Fine-Grained Silicon-Germanium Alloys[J]. Nature, 1981, 290 (5809): 765-766.
- [127] Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, Liang W J, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P D. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires[J]. Nature, 2008, 451 (7175): 163-U5.
- [128] Rabina O, Lin Y, Dresselhaus M. Anomalously High Thermoelectric Figure of Merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowires by Carrier Pocket Alignment[J]. Applied Physics Letter, 2001, 79: 81–83.
- [129] Sun G L, Li L L, Qin X Y, Li D, Zou T H, Xin H X, Ren B J, Zhang J, Li Y Y,

- Li X J. Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured Topological Insulator Bi_2Se_3 [J] *Applied Physics Letters*, 2015, 106: 053102.
- [130]Toprak M S, Stiewe C, Platzek D, Williams S, Bertini L, Müller E, Gatti C, Zhang Y, Rowe M, Muhammed M. The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb_3 [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14 (12): 1189-1196.
- [131]Liebmann W K, Miller E A. Preparation, Phase-Boundary Energies, and Thermoelectric Properties of InSb-Sb Eutectic Alloys with Ordered Microstructures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, (34): 2653-2659.
- [132]Kim W, Zide J, Gossard A, Klenov D, Stemmer S, Shakouri A, Majumdar A. Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors[J]. *Physics Review Letters*, 2006, 96 (4): 045901.
- [133]Kuropatwa B, Cui Y, Assoud A, Kleinke H. Crystal Structure and Physical Properties of the New Selenide-Tellurides $\text{Ba}_3\text{Cu}_{17-x}(\text{Se},\text{Te})_{11}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, (21): 88-93.
- [134]Li Y, Han Q, Kim T W, Shi W. Synthesis of Wurtzite-zincblende $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals: Insight into the Structural Selection of Quaternary and Ternary Compounds Influenced by Binary Nuclei[J]. *Nanoscale*, 2014, (6): 3777-3785.
- [135]Suekuni K, Tsuruta K, Ariga T, Koyano M. Variable-range-hopping Conduction and Low Thermal Conductivity in Chalcogenide Spinel $\text{Cu}_y\text{Fe}_4\text{Sn}_{12}\text{X}_{32}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 083709.
- [136]Plirdpring T, Kurosaki K, Kosuga A, Day T, Firdosy S, Ravi V, Snyder G J, Harnwungmong A, Sugahara T, Ohishi Y, Muta H, Yamanaka S. Chalcopyrite CuGaTe_2 : A High-Efficiency Bulk Thermoelectric Material[J]. *Advanced Materials*, 2012, (24) : 3622-3626.
- [137]Skoug E J, Cain J D, Morelli D T. Structural Effects on the Lattice Thermal Conductivity of Ternary Antimony- and Bismuth-containing Chalcogenide Semiconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96 (18) : 181905.
- [138]Fan J, Carrillo-Cabrera W, Akselrud L, Antonyshyn I, Chen L, Grin Y. New Monoclinic Phase at the Composition Cu_2SnSe_3 and Its Thermoelectric Properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52 (19): 11067-11074.
- [139]Zeier W G, Heinrich C P, Day T, Panithipongwut C, Kieslich G, Brunklaus G, Snyder G. J, Tremel W. Bond strength dependent superionic phase transformation in the solid solution series $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_{4-x}\text{S}_x$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, (2): 1790-1794.

- [140]Skoug E J, Cain J D, Morelli D T. High Thermoelectric Figure of Merit in the $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Cu}_3\text{SbS}_4$ Solid Solution[J]. Applied Physics Letters, 2011, (98) : 261911.
- [141]Liu M L, Huang F Q, Chen L D, Chen I W. A Wide-band-gap-type Thermoelectric Material Based on Quaternary Chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$ (Q=S,Se) [J]. Applied Physics Letters, 2009, (94) : 202103.
- [142]Li D, Li R, Qin X Y, Song C J, Xin H X, Wang L, Zhang J, Guo G L, Zou T H, Liu Y F, Zhu X G. Co-precipitation synthesis of nanostructured Cu_3SbSe_4 and its Sn-doped sample with high thermoelectric performance[J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 1888-1896.
- [143]Fan F J, Yu B, Wang Y X, Zhu Y L, Liu X J, Yu S H, Ren Z. Colloidal Synthesis of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ Nanocrystals and Hot-Pressing to Enhance the Thermoelectric Figure-of-Merit[J]. Journal of American Chemical Society, 2011, (133) : 15910–15913.
- [144]Li W, Ibáñez M, Zamani R R, García-Castellón N, Gorsse S, Cadavid D, Prades J D, Arbiolbe J, Cabot A. $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ nanoparticles: synthesis and thermoelectric properties[J]. Crystengcomm, 2013, 15 (44) : 8966-8971.
- [145]Fan F J, Wang Y X, Liu X J, Wu L, Yu S H. Large-Scale Colloidal Synthesis of Non-Stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals for Thermoelectric Applications[J]. Advanced Materials, 2012, (24) : 6158–6163.
- [146]Ibáñez M, Zamani R, LaLonde A, Cadavid D, Li W, Shavel A, Arbiol J, Morante J R, Gorsse S, Snyder G J, Cabot A. $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ Nanocrystals: Synthesis and Thermoelectric Properties[J]. Journal of American Chemical Society, 2012, 134 (9): 4060-4063
- [147]Zeier W G, LaLonde A, Gibbs Z M, Heinrich C P, Panthöfer M, Snyder G J, Tremel W. Influence of a Nano Phase Segregation on the Thermoelectric Properties of the p-Type Doped Stannite Compound $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeSe}_4$ [J]. Journal American Chemistry Society, 2012, (134) : 7147–7154.
- [148]Huster J, Bronger W Z. α - und β - BaCu_2X_2 (X = S, Se) \pm Darstellung von Einkristallen in Kaliumchalkogenocyanat-Schmelzen[J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1999, (625): 2033-2040.
- [149]Kurosaki K, Uneda H, Muta H, Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Potassium-doped β - BaCu_2S_2 with Natural Superlattice Structure[J]. Journal of Applied Physics, 2005, (97): 053705.
- [150]McGuire M A, May A F, Singh D J, Du M H, Jellison G E. Transport and Optical Properties of Heavily Hole-doped Semiconductors BaCu_2Se_2 and BaCu_2Te_2 [J]. Journal Solid State Chemistry, 2011, (184): 2744-2750.

-
- [151]Wang Y C, DiSalvo F J. Structure and Physical Properties of BaCu_2Te_2 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001 (156): 44-50.
- [152]Assoud A, Cui Y, Thomas S, Sutherland B, Kleinke H. Structure and Physical Properties of the New Telluride BaAg_2Te_2 and Its Quaternary Variants $\text{BaCu}_8\text{Ag}_{2-8}\text{Te}_2$ [J]. Journal Solid State Chemistry, 2008, 8 (181): 2024-2030.
- [153]Kurosaki K, Uneda H, Muta H, Yamanaka S. Electrical Properties of $\beta\text{-BaCu}_2\text{S}_2$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, (385): 312-315.
- [154]Kholodkovskaya L N, Akselrud L G, Kusainova A M, Dolgikh V A, Popovkin B A. BiCuSeO : Synthesis and Crystal Structure[J]. Materials Science Forum, 1993, (133-136) : 693-696.
- [155]Kusainova A M, Berdonosov P S, Akselrud L G, Kholodkovskaya L N, Dolgikh V A, Popovkin B A. New Layered Compounds with the General Composition $(\text{MO}) (\text{CuSe})$, Where $\text{M} = \text{Bi}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$, and BiOCuS : Syntheses and Crystal Structure[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1994, 112 (1): 189-191.
- [156]Berdonosov P S, Kusainova A M, Kholodkovskaya L N, Dolgikh V A, Akselrud L G, Popovkin B A. Powder X-Ray and IR Studies of the New Oxyselenides MOCuSe ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Gd}, \text{Dy}$)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 118 (1): 74-77.
- [157]Ohtani T, Tachibana Y, Fujii Y. Layered Copper Oxyselenides $(\text{BiO})\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ and $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OCuSe}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, (252-263): 175-170.
- [158]Hiramatsu H, Yanagi H, Kamiya T, Ueda K, Hirano M, Hosono H. Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides MCuOCh ($\text{M} = \text{Bi}, \text{La}$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$): Effects of Electronic Configurations of M^{3+} Ions[J]. Chemistry of Materials, 2008, (20): 326-334.
- [159]Berardan D, Zhao L D, Barreateau C, Dragoe N. Low Temperature Transport Properties of the BiCuSeO System[J]. Physica Status Solidi A-Applied Research, 2012, 209 (11) : 2273-2276.
- [160]Stamper E S, Sheets W C, Bertoni M I, Prellier W, Mason T O, Poepelmeier K R. Temperature Driven Reactant Solubilization Synthesis of BiCuOSe [J]. Inorganic Chemistry, 2008, (47) : 10009-10016.
- [161]Richard A P, Russell J A, Zakutayev A, Zakharov L N, Keszler D A, Tate J. Synthesis, Structure, and Optical Properties of BiCuOCh ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, (187): 15-19.
- [162]Tate J, Newhouse P F, Kykyneshi R, Hersh P A, Kinney J, McIntyre D H, Keszler D A. Chalcogen-based Transparent Conductors[J]. Thin Solid Films,

- 2008, (516) : 579-5799.
- [163]Zakutayev A, Newhouse P F, Kykyneshi R, Hersh P A, Keszler D A, Tate J. Pulsed Laser Deposition of BiCuOSe Thin Films[J]. Applied Physics A, 2011, (102) : 485-492.
- [164]Zhao L D, Berardan D, Pei Y L, Byl C, Pinsard-Gaudart L, Dragoe N. Bi_{1-x}Sr_xCuSeO Oxyselenides as Promising Thermoelectric Materials[J]. Applied Physics Letters, 2010, (97) : 092118.
- [165]Liu Y, Zhao L D, Liu Y C, Lan J L, Xu W, Li F, Zhang B P, Berardan D, Dragoe N, Lin Y H, Nan C W, Li J F, Zhu H M. Remarkable Enhancement in Thermoelectric Performance of BiCuSeO by Cu Deficiencies[J]. Journal of American Chemistry Society, 2011, 133: 20112–20115.
- [166]Pei Y L, He J, Li J F, Li F, Liu Q, Pei W, Barreateau C, Bérardan D, Dragoe N, Zhao L D. High Thermoelectric Performance from an Oxyselenide: Intrinsically Low Thermal Conductivity in Ca Doped BiCuSeO[J]. NPG Asia Materials, 2013, (5) : e47.
- [167]Liu Y, Lan J, Xu W, Liu Y, Pei Y L, Cheng B, Liu D B, Lin Y H, Zhao L D. Enhanced Thermoelectric Performance of a BiCuSeO System via Band Gap Tuning[J]. Chemistry Communication, 2013, 49: 8075-8077.
- [168]Barreateau C, Bérardan D, Amzallag E, Zhao L D, Dragoe N. Structural and Electronic Transport Properties in Sr-Doped BiCuSeO[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24: 3168-3178.
- [169]Tan S G, Lei H, Shao D F, Lv H Y, Lu W J, Huang Y N, Liu Y, Yuan B, Zu L, Kan X C, Song W H, Sun Y P. Enhanced Low Temperature Thermoelectric Performance of Ag-doped BiCuSeO[J]. 2014, 105 (8): 082109.
- [170]Clarke D R. Materials Selection Guidelines for Low Thermal Conductivity Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163-164: 67-74.
- [171]Hiramatsu H, Kamioka H, Ueda K. Electrical and Photonic Functions Originating from Low-dimensional Structures in Wide-gap Semiconductors LnCuOCh (Ln = lanthanide, Ch = chalcogen): a Review[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 113 (1313): 10-16.
- [172]Li F, Li J F, Zhao L D, Xiang K, Liu Y, Zhang B P, Lin Y H, Nan C W, Zhu H M. Polycrystalline BiCuSeO Oxide as a Potential Thermoelectric Material[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 7188-7195.
- [173]Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H. Iron-based layered superconductor: LaOFeP[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2006, 128 (31): 10012-10013.

-
- [174]Watanabe T, Yanagi H, Kamiya T, Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Hosono H. Nickel-based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure, LaNiOP[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(19): 7719-7721.
- [175]Yanagi H, Kawamura R, Kamiya T, Kamihara Y, Nakamura T, Osawa H, Hosono H. Itinerant Ferromagnetism in the Layered Crystals LaCoOX (X=P,As)[J]. *Physical Review B*, 2008, 77 (22): 224431.
- [176]Lebegue S. Electronic Structure and Properties of the Fermi Surface of the Superconductor LaOFeP[J]. *Physics Review B*, 2007, 75: 035110.
- [177]Girard S N, He J Q, Zhou X Y, Shoemaker D, Jaworski C M, Uher C, Dravid V P, Heremans J P and Kanatzidis M G. High Performance Na-doped PbTe-PbS Thermoelectric Materials: Electronic Density of States Modification and Shape-Controlled Nanostructures[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2011, 133 (41) : 16588-16597.
- [178]Zhao L D, Lo S H, He J Q, Li H, Biswas K, Androulakis J, Wu C I, Hogan T P, Chung D Y, Dravid V P, Kanatzidis M G. High Performance Thermoelectrics from Earth-Abundant Materials: Enhanced Figure of Merit in PbS by Second Phase Nanostructures[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2011, 133 (50) : 20476-20487.
- [179]Roufosse M C, Klemens P G. Thermal Conductivity of Complex Dielectric Crystals[J]. *Physical Review B*, 1973, 7: 5379-5386.
- [180]Wan C L, Pan W, Xu Q, Qin Y X, Wang J D, Qu Z X, Fang M H. Effect of Point Defects on the Thermal Transport Properties of $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: Experiment and theoretical model[J]. *Physics Review B*. 2006, 74: 144109.
- [181]Huang B L, Kaviany M. Structural Metrics of High-temperature Lattice Conductivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100 (12): 123507.
- [182]Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P. Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I-V-VI(2) Semiconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101 (3): 035901.
- [183]Fujita K, Mochida T, Nakamura K. High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ Single Crystals[J]. *Japanese Journal of Applied Physic Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 2001, 40 (7): 4644-4647.
- [184]Ito M, Nagira T, Furumoto D, Katsuyama S, Nagai H. Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ Thermoelectric Oxides by the Polymerized Complex Method[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48 (4) : 403-408.
- [185]Funahashi R, Matsubara I, Ikuta H, Takeuchi T, Mizutani U, Sodeoka S. An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air[J].

- Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39 (2b): L1127-L1129.
- [186]Funahashi R, Shikano M. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ Whiskers with High Thermoelectric Figure of Merit[J]. Applied physics letters, 2002, 81 (8) : 1459-1461.
- [187]Ohtaki M, Araki K, Yamamoto K. High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics[J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38 (7): 1234-1238.
- [188]Zou D, Xie S, Liu Y, Lin J, Li J. Electronic Structures and Thermoelectric Properties of Layered Oxychalcogenides BiCuOCh (Ch = S, Se, and Te): First-principles Calculations[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1 (31): 8888-8896.
- [189]Zhao L D, Zhang B P, Li J F, Zhang HL, Liu W S. Enhanced Thermoelectric and Mechanical Properties in Textured n-type Bi_2Te_3 Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. Solid State Sciences, 2008, (10) : 651-658
- [190]Jacques G N, Kenfaui D, Chateigner D, Gomina M. Toward the Enhancement of Thermoelectric Properties of Lamellar $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Edge-free Spark Plasma Texturing[J]. Scripta Materialia, 2012, (66) : 258-260.
- [191]Yan X B, Poudel Y, Ma W S, Liu G, Joshi H, Wang Y, Lan D, Wang D Z, Chen G, Ren Z F. Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [J]. Nano Letters, 2010, 10: 3373-3378.
- [192]Guilmeau E, Chateigner D, Noudem J. Combined Analysis of Bi_2Te_3 Superconducting Bulk Materials[J]. Superconductor Science&Technology, 2002, 15: 1436-1444.
- [193]Shen J J, Yin Z Z, Yang S H, Yu C, Zhu T J, Zhao X B. Improved Thermoelectric Performance of p-Type Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys Prepared by Hot Forging[J]. Journal of Electronic Materials, 2011, 40: 1095-1099.
- [194]Noudem J G, Kenfaui D, Chateigner D, Gomina M. Toward the Enhancement of Thermoelectric Properties of Lamellar $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by EdgeFree Spark Plasma Texturing[J]. Scripta Materialia, 2012, 66, 258-260.
- [195]Hu L P, Liu X H, Xie H H, Chen J J, Zhu T J, Zhao X B. Improved Thermoelectric Properties of n-Type Bismuth Telluride Based Alloys by Deformation Induced Lattice Defects and Texture Enhancement[J]. Acta Materialia, 2012, 60: 4431-4437.
- [196]Liu Y H, Lin Y H, Shi Z, Nan C W, Shen Z J. Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88 (5): 1337-1340.
- [197]Prevel M, Lemonnier S, Klein Y, Hebert S, Chateigner D, Ouladdiaf B,

- Noudem J G. Textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric oxides by thermoforging process[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98 (9) : 093706.
- [198]Scheele M, Oeschler N, Meier K, Kornowski A, Klinke C, Weller H. Synthesis and Thermoelectric Characterization of Bi_2Te_3 Nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19 (21): 3476-3483.
- [199]Ravich Y, Efimova B A, Smirnov A. Semiconducting Emiconducting Lead Chalcogenides[M]. LLC: Springer Science+Business Media, 1970.
- [200]Zhao L D, He J, Wu C I, Hogan T P, Zhou X, Uher C, Dravid V P, Kanatzidis M G. Thermoelectrics with Earth Abundant Elements: High Performance ptype PbS Nanostructured with SrS and CaS[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 7902-7912.
- [201]Zhao L D, Zhang B P, Liu W S, Zhang H L, Li J F. Enhanced thermoelectric properties of bismuth sulfide polycrystals prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, (181): 3278-3282.
- [202]Ohtani T, Tachibana Y, Fujii Y. Electrical properties of layered copper oxyselelenides $(\text{BiO})\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ and $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OCuSe}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 262-263: 175-179.
- [203]Bies W E, Radtke R J, Ehrenreich H, Runge E. Thermoelectric Properties of Anisotropic Semiconductors[J]. Physics Review B, 2002, 65 (8): 085208.
- [204]Cox P A. The Elements: Their Origin, Abundance, and Distribution[M]. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [205]Sallis S, Piper L F J, Francis J, Tate J, Hiramatsu H, Kamiya T, Hosono H. Role of Lone Pair Electrons in Determining the Optoelectronic Properties of BiCuOSe [J]. Physics Review B, 2012, 85: 085207.
- [206]Liu W S, Zhang Q, Lan Y, Chen S, Yan X, Zhang Q, Wang H, Wang D, Chen G, Ren Z. Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Nanocomposites[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1: 577-587.
- [207]Pan L X, Xia Q L, Ye S L, Ding N, Liu Z R. First Principles Study of Electronic Structure, Chemical Bonding and Elastic Properties of BiOCuS [J]. The Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 1197-1202.
- [208]Zeier W G, Pei Y, Pomrehn G, Day T, Heinz N, Heinrich C P, Snyder G. J, Tremel W. Phonon Scattering through a Local Anisotropic Structural Disorder in the Thermoelectric Solid Solution $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$ [J]. Journal of American Chemical Society, 2013, 135: 726-732.

攻读博士学位期间发表的论文及其它成果

(一) 发表的学术论文

- [1] **Jing Li**, Li-Dong Zhao, Jiehe Sui, David Berardan, Wei Cai, and Nita Dragoe. BaCu₂Se₂ based compounds as promising thermoelectric materials[J]. Dalton Transactions, 2015, 44:2285-2293. (IF=4.197)
- [2] **Jing Li**, Jiehe Sui, Yanling Pei, Xianfu Meng, David Berardan, Nita Dragoe, Wei Cai and Li-Dong Zhao. The Roles of Na Doping in BiCuSeO Oxyselenides as a Thermoelectric Material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2:4903-4906. (SCI, IF=7.443)
- [3] Jiehe Sui, **Jing Li**, Jiaqing He, Yan-Ling Pei, David Berardan, Haijun Wu, Nita Dragoe, Wei Cai and Li-Dong Zhao. Texturation Boosts the Thermoelectric Performance of BiCuSeO Oxyselenides[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6:2916-2920. (SCI, IF=20.52)
- [4] **Jing Li**, Jiehe Sui, Celine Barreateau, David Berardan, Nita Dragoe, Wei Cai, Yanling Pei, Li-Dong Zhao. Thermoelectric Properties of Mg Doped BiCuSeO Oxyselenides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551:649-653. (SCI, IF=2.999)
- [5] **Jing Li**, Jiehe Sui, Yanling Pei, Celine Barreateau, David Berardan, Nita Dragoe, Wei Cai, Jiaqing He and Li-Dong Zhao. A High Thermoelectric Figure of Merit $ZT > 1$ in Ba Heavily Doped BiCuSeO Oxyselenides[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 9(5):8543-8547. (SCI, IF=20.52)

(二) 发表的其它学术论文

- [1] David Berardan, **Jing Li**, Emilie Amzallag, Sunanda Mitra, Jiehe Sui, Wei Cai, Nita Dragoe. Structure and Transport Properties of the BiCuSeO-BiCuSO Solid Solution[J]. Materials, 2015, 8:1043-1058. (SCI, IF=1.879)

哈尔滨工业大学学位论文原创性声明和使用权限

学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《BiCuSeO 和 BaCu₂Se₂ 热电材料的掺杂改性》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果，且学位论文中除已标注引用文献的部分外不包含他人完成或已发表的研究成果。对本学位论文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。

作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文使用权限

学位论文是研究生在哈尔滨工业大学攻读学位期间完成的成果，知识产权归属哈尔滨工业大学。学位论文的使用权限如下：

(1) 学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文，并向国家图书馆报送学位论文；(2) 学校可以将学位论文部分或全部内容编入有关数据库进行检索和提供相应阅览服务；(3) 研究生毕业后发表与此学位论文研究成果相关的学术论文和其他成果时，应征得导师同意，且第一署名单位为哈尔滨工业大学。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

致 谢

本文是在导师蔡伟教授的精心指导下完成的。从论文的选题、实验方案的设计、实验条件的创建到实验结果的分析和论文的撰写无不凝聚了蔡老师大量的心血和精力。感谢蔡老师为我提供了自由的科研平台和良好的学术氛围。蔡老师严谨的治学态度、缜密的逻辑思维、敏锐的学术洞察力给了我很大的启发，他包容谦和的作风和高尚的人格让我难忘。师从蔡老师多年来他在学业、生活上给了我极大的帮助和无尽的教诲与关怀，他的严格指导和言传身教将使我终生受益。在此向恩师致以最诚挚的感激。

感谢副导师隋解和教授对我的精心指导。师从隋老师以来，他对我的课题和学习付出了大量的心血。他认真负责、勤奋拼搏的科研态度和雷厉风行的行事作风是我学习的楷模，在此向隋老师表示由衷的感谢。

本文的完成得到了北京航空航天大学赵立东教授的帮助。赵老师完成了本文中大量的分析测试。他的耐心指导使我受益匪浅，他的认真专注是我学习的榜样。衷心感谢赵老师的无私帮助和辛勤付出。

感谢巴黎第十一大学 Nita DRADOE 教授和 David BERARDAN 副教授在我联合培养期间的指导以及在实验过程中的帮助，他们深厚的理论功底、耐心的指导和热情帮助使我收获颇丰。向他们致以真诚的谢意。

感谢哈工大分析测试中心崔喜平老师、线恒泽老师，南方科技大学何佳清教授，北京航空航天大学裴延玲副教授，巴黎第十一大学 Celine BYL 老师等在 XRD、SEM、TEM、热导率、电学性能等测试分析中给予的帮助。

感谢课题组吴治老师、孟祥龙教授、高智勇教授给予的帮助。感谢课题组已毕业和未毕业的博士生冯雪、田晓华、程倩、郑晓航、张欣、李航、杨哲一、杨翟萍、孟宪福、刘紫航、朱莹莹、高卫红、尧健、王海振、孙斌、尹永奎、周明哲，硕士生陈文鸣、刘锦川、周竞超、赵煦、崔博等同学在科研及生活中的帮助。是你们的陪伴让我在和睦愉快的氛围里度过了美好的博士时光。感谢巴黎第十一大学嵇宁教授，博士生 Celine BARRETEAU、Sunanda MITRA、张研、肖骥、李宁、曹晶，访问学者展长勇、汪选国和杨智勇老师在我联合培养期间在学习、生活中给予的帮助。感谢同学丰炳梅、王慧鑫、颜源、刘志凯、张东徽、蒋洞微的帮助和鼓励。

特别感谢我的父母和妹妹一直以来对我的关心和支持。

个人简历

1985 年 6 月 19 日出生于黑龙江省虎林市。

2005 年 9 月——2009 年 7 月，在哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 材料物理专业学习并获得工学学士学位。

2009 年 9 月——2011 年 7 月，在哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 材料物理与化学学科学习并获得工学硕士学位。导师：隋解和副教授

2011 年 9 月——至今，在哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 材料物理与化学学科攻读博士学位。导师：蔡伟教授，副导师：隋解和教授

2013 年 9 月——2014 年 10 月，在巴黎第十一大学参加联合培养。导师：Nita DRAGOE 教授